

# ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 OCTOBRE 1935.

PRÉSIDENCE DE M. PIERRE-AUGUSTIN DANGEARD.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — *Action comparée des alcaloïdes ordinaires et des gènalcaloïdes sur la fluorescence des solutions d'uranine.* Note de MM. CHARLES ACHARD, AUGUSTIN BOUTARIC et JEAN BOUCHARD.

Au cours d'un bel ensemble de recherches, MM. Max et Michel Polonovski et Nitzberg ont montré que les alcaloïdes présentant un radical aminé peuvent être transformés en aminooxydes qui possèdent, quoiqu'à un degré un peu moindre, les mêmes propriétés thérapeutiques que les alcaloïdes eux-mêmes, mais ont le grand avantage d'être à peu près dépourvus de toxicité, la dose toxique étant, pour ces dérivés, toujours très éloignée de la dose thérapeutique. Il nous a paru intéressant d'examiner l'action que ces aminooxydes, habituellement désignés sous le nom de gènalcaloïdes, exercent sur la fluorescence des solutions d'uranine.

Les expériences ont été conduites exactement de la même manière que nos expériences antérieures sur les alcaloïdes ordinaires (<sup>1</sup>). Elles ont porté sur des solutions aqueuses d'uranine (fluorescéinate de sodium) renfermant 1<sup>g</sup> de fluorescéine acide par litre de solution. Au moyen d'un fluoromètre de Francis Perrin, nous avons comparé l'intensité de la lumière de fluorescence émise par une cuve contenant la solution précédente d'uranine à celle qu'émet la même cuve après qu'on a ajouté à la solution d'uranine des quantités variables de divers gènalcaloïdes.

---

(<sup>1</sup>) CH. ACHARD, A. BOUTARIC et J. BOUCHARD, *Comptes rendus*, 186, 1933, p. 1757.



Le tableau suivant donne le pouvoir fluorescent de la solution d'uranine additionnée d'alcaloïde à la dose de 1<sup>re</sup> par litre (le pouvoir fluorescent en l'absence d'alcaloïde étant pris égal à l'unité) : 1° pour les alcaloïdes ordinaires; 2° pour les gènalcaloïdes correspondants dont nous avons pu disposer.

Alcaloïde.	Pouvoir fluorescent.	Gènalcaloïde.	Pouvoir fluorescent.
Bromhydrate de scopoline.	0,85	Bromhydrate de gènoscopoline.	1,00
Sulfate de strychnine.....	0,82	Benzoate de gènostrychnine.....	1,00
Chlorhydrate d'atropine.....	0,77	Chlorhydrate de gènatropine.....	0,97
Chlorhydrate de morphine..	0,77	Chlorhydrate de gènosomorphine.	0,98
Chlorhydrate d'hyosamine.	0,75	Chlorhydrate de gènhiosamine.	0,98
Salicylate d'ésérine.....	0,66	Salicylate de gènésérine.....	0,75

Les résultats consignés dans le tableau précédent montrent d'une manière très nette qu'il existe une différence essentielle entre les alcaloïdes ordinaires et les gènalcaloïdes du point de vue de leur action sur le pouvoir fluorescent des solutions d'uranine (<sup>1</sup>). Alors que les alcaloïdes se comportent comme des inhibiteurs à l'égard de la fluorescence des solutions d'uranine, les gènalcaloïdes ne possèdent plus cette propriété. Seul parmi les gènalcaloïdes que nous avons étudiés, le salicylate de gènésérine réduit d'une manière appréciable le pouvoir fluorescent des solutions d'uranine; mais, si l'on se rappelle que les salicylates alcalins se comportent comme des inhibiteurs, il semble que, dans le cas particulier envisagé, le résultat observé puisse être rattaché aux propriétés du radical acide associé au gènalcaloïde.

Les constatations auxquelles nous ont amené les mesures faites sur les gènalcaloïdes nous paraissent présenter un intérêt indéniable concernant les relations signalées pour la première fois par F. Perrin (<sup>2</sup>) et M. Privault (<sup>3</sup>) entre les propriétés inhibitrices vis-à-vis de la fluorescence et les propriétés antioxygènes. Les gènalcaloïdes présentent une structure et une composition chimique identiques à celles des alcaloïdes, avec, semble-t-il, la seule

---

(<sup>1</sup>) Il ne nous a pas été toujours possible de comparer les sels du même acide d'un alcaloïde ordinaire et du gènalcaloïde correspondant; mais nous nous sommes assurés, par de nombreuses autres déterminations, que, dans aucun des cas, le radical associé à la base, pour les sels envisagés, n'exerçait d'influence inhibitrice appréciable sur la fluorescence.

(<sup>2</sup>) F. PERRIN, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1121.

(<sup>3</sup>) M. PRIVAULT, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1120.



différence relative à l'oxydation du radical aminé. Si l'on se rappelle que les corps susceptibles de se comporter comme antioxygènes sont toujours eux-mêmes éminemment oxydables et que les substances organiques présentant des groupements aminés comptent parmi les antioxygènes les plus typiques, on conçoit que les gènalcaloïdes, dans la molécule desquels le radical aminé a été oxydé, ne doivent plus se comporter comme des antioxygènes bien que différant peu, par leurs autres caractères chimiques, des alcaloïdes ordinaires. Aussi est-il tout à fait remarquable que, malgré cette analogie de structure chimique, la seule oxydation de la fonction amine entraîne également la disparition des propriétés inhibitrices vis-à-vis de la fluorescence. A cet égard les résultats de nos essais concernant l'action des alcaloïdes et des gènalcaloïdes sur la fluorescence des solutions d'urarine nous paraissent constituer l'un des arguments les plus convaincants qu'on puisse invoquer à l'appui de la conception liant les propriétés inhibitrices à l'égard de la fluorescence et les propriétés antioxygènes.

Du point de vue physiologique, on peut concevoir que l'atténuation considérable des effets toxiques des gènalcaloïdes soit liée à la disparition de leurs propriétés antioxygènes. Il ne serait pas surprenant que les effets toxiques des alcaloïdes tiennent, tout au moins en partie, au fait que les molécules des alcaloïdes fixées sur les centres nerveux atténueraient ou supprimeraient les phénomènes d'oxydation cellulaire au niveau de ces centres.

Dans ces conditions, on comprendrait que les gènalcaloïdes, dépourvus de la propriété antioxygène, puissent également posséder une toxicité très atténuée. De toute manière, il ne paraît pas douteux que la disparition de la propriété antioxygène chez les gènalcaloïdes, mise en évidence par nos essais, ne mérite d'être prise en considération dans l'interprétation des écarts antérieurement signalés entre leurs propriétés biologiques et celles des alcaloïdes ordinaires.

Océanographie. — *Carte générale bathymétrique des Océans.*

Note (1) de M. **PIERRE DE VANSAY.**

Le Bureau hydrographique international a accepté la charge de publier une troisième édition de la *Carte bathymétrique des Océans* dont les deux

---

(1) Séance du 7 octobre 1935.



premières éditions avaient été publiées par ordre de S. A. S. le Prince Albert I<sup>er</sup> de Monaco.

La carte se composera de 24 feuilles. La première de ces feuilles, qui concerne la partie de l'Atlantique Nord s'étendant entre l'équateur et le parallèle de 47°, vient d'être achevée. Elle porte l'inscription d'environ 7700 sondes; mais plus de 70000 sondages ont été utilisés pour le tracé des lignes de niveau.

Les principaux caractères de la bathymétrie de l'Atlantique sont précisés et en beaucoup de points complétés par la reconnaissance de nouvelles inégalités, dont quelques-unes très importantes. Une notice indique les méthodes employées et les sources utilisées pour la préparation de la carte.

Le Comité de Direction du Bureau hydrographique international m'a chargé d'offrir cette carte à l'Académie des Sciences en son nom.

### NOMINATIONS.

M. **PAUL SABATIER** est désigné pour représenter l'Académie à l'inauguration du monument élevé en l'honneur du MARÉCHAL FOCH, à Tarbes, le 27 octobre 1935.

### CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° ERICH SIMONS. *Die Biochemie der Krebsdisposition, der Krebszelle und des Tumorträgers.*

2° LÉONARD EULER, 1707-1783 (en langue russe).

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur la théorie du corps de classes.*

Note de M. **CLAUDE CHEVALLEY**, présentée par M. Jacques Hadamard.

Nous désignerons par  $k$  un corps fini de nombres algébriques.  $Z$  étant une extension abélienne quelconque finie de  $k$  et  $m$  un diviseur entier <sup>(1)</sup>

---

<sup>(1)</sup> Nous appelons diviseur entier un produit d'idéaux premiers finis ou infinis de  $k$ . Nous emploierons le terme de diviseur premier pour désigner un idéal premier fini ou infini.



de  $k$ , nous appellerons groupe de Takagi associé  $(\text{mod } \mathfrak{m})$  à  $Z$  dans  $k$  le groupe des idéaux de  $k$  de la forme  $\alpha N_{Z/k} \mathfrak{A}$ ,  $\alpha$  parcourant les nombres de  $k$  qui sont  $\equiv 1 \pmod{\mathfrak{m}}$  et  $\mathfrak{A}$  les idéaux premiers à  $\mathfrak{m}$  de  $Z$ . Nous dirons que  $Z$  est corps de classes sur  $k$  au sens de Takagi si l'indice de ce groupe, pour un choix convenable de  $\mathfrak{m}$ , est égal à  $(Z:k)$ . Nous rappellerons qu'on peut démontrer d'une manière purement arithmétique que, si  $Z$  est une extension cyclique de  $k$ , et si  $\mathfrak{m}$  est un multiple quelconque du conducteur de  $Z/k$ , l'indice du groupe de Takagi associé  $(\text{mod } \mathfrak{m})$  à  $Z$  dans  $k$  est  $\geq (Z:k)$  <sup>(1)</sup>.

Soit  $p$  un nombre premier, et supposons que  $k$  contienne les racines  $p^{\text{ièmes}}$  de l'unité. Nous allons indiquer le principe d'une méthode permettant de démontrer d'une manière arithmétique que toute extension cyclique de degré  $p$  de  $k$  est corps de classes sur  $k$  au sens de Takagi. Formons un ensemble d'un nombre fini de diviseurs premiers  $\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2, \dots, \mathfrak{p}_m$  de  $k$  tel que :  $a$ , tous les diviseurs premiers de  $(p)$  dans  $k$  et tous les diviseurs premiers infinis de  $k$  soient dans l'ensemble;  $b$ , il y ait, dans chaque classe absolue d'idéaux de  $k$ , un idéal dont tous les facteurs premiers sont dans l'ensemble;  $c$ , pour chaque extension cyclique non ramifiée de degré  $p$  de  $k$  il y ait un idéal premier de l'ensemble qui ne s'y décompose pas complètement. Désignons par  $H_m$  le groupe des idéaux de  $k$  de la forme  $(\alpha) \mathfrak{a}^p$ ,  $\alpha$  parcourant les nombres  $\equiv 1 \pmod{\mathfrak{m}}$  et  $\mathfrak{a}$  les idéaux de  $k$  premiers à  $\mathfrak{m}$ , et par  $Z_m$  le corps composé de toutes les extensions cycliques de degré  $p$  de  $k$  dont les discriminants relatifs ne sont divisibles que par des idéaux premiers pris parmi les  $\mathfrak{p}_i$ . La formule qui permet de démontrer le théorème d'existence des corps de classes <sup>(2)</sup> donne ici

$$(Z_m:k) = h_m.$$

Désignons par  $\mathfrak{q}_1, \mathfrak{q}_2, \dots, \mathfrak{q}_r$  des idéaux premiers de  $k$  premiers à  $\mathfrak{m}$ ; nous dirons qu'ils sont liés par une relation  $(\text{mod } H_m)$  s'il existe une combinaison  $\mathfrak{q}_1^{a_1} \mathfrak{q}_2^{a_2} \dots \mathfrak{q}_r^{a_r}$  à exposants  $a_i$  non tous divisibles par  $p$  qui soit dans  $H_m$ . La formule du théorème d'existence, jointe à la remarque faite plus haut sur les groupes de Takagi des extensions cycliques, permet de démontrer le théorème suivant :

THÉORÈME I. — Si  $\mathfrak{q}_1, \mathfrak{q}_2, \dots, \mathfrak{q}_r$  sont liés par une relation  $(\text{mod } H_m)$  il existe aussi une relation entre les substitutions de Frobenius  $(Z_m/k)/\mathfrak{q}_i$ .

<sup>(1)</sup> C. CHEVALLEY, *Journ. of Coll. of Sc., Tokyo*, 9, 1933, p. 365.

<sup>(2)</sup> CHEVALLEY, *loc. cit.*, ou J. HERBRAND et C. CHEVALLEY, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 814.



Désignons par  $\mathfrak{g}$  le groupe de Galois de  $Z_m/k$ , par  $Z$  une extension de degré  $p$  de  $k$  contenue dans  $Z_m$ , par  $\mathfrak{h}$  le groupe de Galois de  $Z_m/Z$ , par  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$  des éléments de  $\mathfrak{g}$  formant une base minima de  $\mathfrak{h}$ , par  $Z_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) les sous-corps de  $Z_m$  qui appartiennent aux groupes  $(\sigma_i)$ . On voit facilement qu'il existe pour chaque  $i$  ( $1 \leq i \leq n$ ) un idéal premier  $\mathfrak{q}_i$  de  $k$  dont le corps de décomposition dans l'extension  $Z/k$  est  $Z_i$ . Soit  $H$  le groupe engendré par  $H_m$  et par les  $\mathfrak{q}_i$ . En vertu de notre théorème,  $H$  est un groupe d'indice  $p$ . D'autre part, il est contenu dans le groupe de Takagi associé  $(\text{mod } \mathfrak{m})$  à  $Z$  dans  $k$ , qui est d'indice  $\geq p$  : ce groupe de Takagi est donc d'indice  $p$ , et par suite  $Z$  est corps de classes sur  $k$  au sens de Takagi. De plus, on en déduit facilement que les idéaux premiers de  $H$  et ceux-là seuls (parmi ceux qui sont premiers à  $\mathfrak{m}$ ) se décomposent complètement dans  $Z$ . Par suite, si  $Z'$  est une autre extension cyclique de degré  $p$  de  $k$ , contenue dans  $Z_m$ , les groupes de Takagi associés  $(\text{mod } \mathfrak{m})$  à  $Z$  et à  $Z'$  sont différents.

Si  $Z$  est une extension cyclique de degré  $p$  quelconque de  $k$ , on peut toujours trouver un diviseur  $\mathfrak{m}$  tel que  $Z \subset Z_m$ . Nous avons donc démontré les théorèmes réciproque d'unicité, de décomposition pour les extensions cycliques de degré  $p$  de  $k$ .

La démonstration, facile mais un peu compliquée, du théorème énoncé, paraîtra dans un autre Recueil. Nous y montrerons également que les résultats obtenus permettent de fonder, sans faire appel aux moyens de la théorie des fonctions, toute la théorie du corps de classes et de la loi générale de réciprocité.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la généralisation de mes résultats précédents relatifs aux séries de Dirichlet*. Note de M. JEAN BRAÛTZEFF, présentée par M. Jacques Hadamard.

En prenant pour base notre Note *Sur la formule fondamentale, etc.* <sup>(1)</sup>, on peut presque immédiatement généraliser les résultats de toutes nos Notes, insérés aux *Comptes rendus*, à savoir, en supposant *seulement* que la série de Dirichlet

$$(1) \quad f(s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n e^{-s\lambda_n}, \quad 0 < \lambda_n < \lambda_{n+1}, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_n = \infty$$

converge pour quelque valeur finie de la variable complexe  $s$ .

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1718-1720.



Occupons-nous, par exemple, de la représentation de la fonction  $f(s)$ .

Comme il est bien connu, dans le cas considéré, la série (1) converge dans le demi-plan  $\text{Re}(s) > \sigma_0$ , où  $\sigma_0$  est quelque quantité réelle finie. On peut supposer  $\sigma_0 < 0$ .

En posant  $e^{-s} = z$ , nous aurons

$$(2) \quad \theta(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^{\lambda_n}.$$

Comme il était indiqué dans nos Notes précédentes, la fonction  $\theta(z)$  est définie uniformément sur la surface de Riemann de la fonction  $s = -\log z$ .

Désignons par A et A' les étoiles principales de Mittag-Leffler relatives respectivement aux fonctions  $f(s)$  et  $\theta(z)$ .

Cela posé, considérons la fonction

$$(3) \quad F^{\alpha}(x, z) = \sum_{n=1}^{\infty} n e^{-n} \psi_{\alpha}(n^{\alpha} z) x^n,$$

$$(3') \quad \psi_{\alpha}(n^{\alpha} z) = \sum_{q=0}^{\infty} \frac{a_q (n^{\alpha} z)^{\lambda_q}}{\Gamma(\alpha \lambda_q + 2)},$$

$z$  étant un point déterminé qui est situé quelque part à l'intérieur de l'étoile A' et la constante  $\alpha$  satisfaisant à la condition

$$0 < \alpha \leq 1.$$

La seule distinction entre l'expression (3') et l'expression (3) de notre Note *Sur la formule fondamentale, etc.*, est que  $e^{\varphi i}$  est remplacé dans l'expression (3') par  $z$ , tandis que, dans l'expression (3),  $z$  est remplacé par  $x/e$  et  $e^{\varphi i} \mathfrak{D}_{\alpha}(n^{\alpha} e^{\varphi i})$  par  $\psi_{\alpha}(n^{\alpha} z)$ .

Mais toutes les transformations de la Note citée s'appliquent immédiatement ici, pourvu que l'on pose, dans la formule d'Abel,

$$\sum_{s=0}^n A_s B_s = \sum_{s=0}^{n-1} (B_s - B_{s+1}) \sum_{t=0}^s A_t + B_n \sum_{t=0}^n A_t,$$

$$A_t = a_t z^{\lambda_t}, \quad B_s = \frac{n^{\alpha \lambda_s + 1}}{\Gamma(\alpha \lambda_s + 2)}.$$

Nous aurons donc

$$(4) \quad F_{\alpha}(x, z) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\left(1 + \log \frac{1}{x} + 2k\pi i\right)^2} \theta\left(\frac{z}{\left(1 + \log \frac{1}{x} + 2k\pi i\right)^{\alpha}}\right).$$



En appliquant à cette formule nos procédés, exposés dans notre Note : *Sur la représentation, etc.* <sup>(1)</sup>, nous aurons

$$(5) \quad \theta(z) = \Delta \lim_{\alpha \rightarrow 0} F_{\alpha}(1, z),$$

où

$$(5') \quad \frac{1}{\Delta} = \sum_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(1 + 2k\pi i)^2}.$$

Cette formule a lieu à l'intérieur du domaine  $A'$ , d'où résulte la relation

$$(6) \quad f(s) = \Delta \lim_{\alpha \rightarrow 0} F_{\alpha}(1, e^{-s}),$$

qui reste valable à l'intérieur du domaine  $A$ .

THÉORIE DES GROUPES. — *Rôle de la notion d'hypergroupe dans l'étude des groupes non abéliens.* Note de M. F. MARTY, présentée par M. Jacques Hadamard.

1. Étant donné un ensemble  $H$  d'éléments  $A, B, C, \dots$ , nous le considérerons comme un *hypergroupe normal* <sup>(2)</sup> si :

1° une multiplication associative est définie dans  $H$ , mais par une fonction multiforme; si  $C$  est détermination de  $AB$  nous écrirons  $AB \supset C$ ;

2° il existe un élément bien défini  $E$  (l'élément un) tel que  $AE$  et  $EA$  aient tous deux comme unique valeur  $A$  (quel que soit  $A$ );

3° à chaque élément  $A$  correspond un inverse  $A^{-1}$ , bien défini, tel que

$$(A^{-1})^{-1} = A, \quad AA^{-1} \supset E, \quad A^{-1}A \supset E.$$

La notion d'homomorphie et celle d'isomorphie s'étendent aux hypergroupes : une représentation d'un hypergroupe sur (ou dans) un autre est une homomorphie si l'image d'une détermination du produit est détermination du produit des images. Alors l'élément 1 a pour image l'élément 1, deux éléments inverses ont des images inverses. Il y a isomorphie lorsque la correspondance est biunivoque.

On est amené à distinguer des degrés dans l'homomorphie. En parti-

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1179-1181.

<sup>(2)</sup> C'est ce que j'appelais hypergroupe complètement régulier dans ma Note des *Comptes rendus du Congrès de Stockholm*, 1934, p. 45.



culier nous dirons qu'il y a *quasi-isomorphie* si :  $a$ , il y a homomorphie;  $b$ , l'élément 1 n'est image que de l'élément 1;  $c$ , toute détermination du produit des images est image d'une détermination du produit.

Enfin l'hypergroupe réciproque s'obtient en échangeant la droite et la gauche dans le produit.

La notion d'hypergroupe normal s'introduit lorsque l'on veut définir des groupes de transformations analytiques dont les éléments ne sont pas des fonctions uniformes. Car si  $g$  et  $f$  sont multiformes  $f(g)$  peut représenter plusieurs fonctions distinctes.

2. Considérons un groupe  $G$  et un sous-groupe  $g$ , invariant ou non.  $G$  peut se diviser en *catégories* par la règle suivante :  $A$  et  $B$  de  $G$  sont de même catégorie si  $gBg \supset A$ , évidemment symétrique, réflexive et transitive.

Soient trois catégories  $K, L, M$ . Si un élément de  $M$  est produit d'un élément de  $K$  par un élément de  $L$ , il en est de même de tout élément de  $M$ . Les produits de cette forme parcourent *une ou plusieurs* catégories; si nous les appelons détermination du produit  $KL$ , on vérifie facilement que les catégories sont ainsi caractérisées comme éléments d'un hypergroupe. Nous l'appellerons *hypergroupe quotient*  $G/g$ .

On constate que l'hypergroupe quotient est un groupe si et seulement si  $g$  est sous-groupe invariant : en ce cas il se réduit au groupe quotient, et les catégories s'identifient avec les classes au sens usuel.

La notion d'hypergroupe quotient peut aussi s'étendre au cas d'un sous-hypergroupe normal d'un hypergroupe donné.

Les principaux lemmes de réduction, isomorphie et homomorphie de la théorie du groupe quotient et des sous-groupes invariants s'étendent à la théorie de l'hypergroupe quotient, avec quelques modifications. Indiquons ici le résultat fondamental :

Si  $G \supset G_1 \supset G_2$ , on a  $G/G_2 \supset G_1/G_2$  et  $G/G_1$  est isomorphe de  $(G/G_2)/(G_1/G_2)$ .

Cela permet, étant donné un hypergroupe normal que l'on sait représenter comme hypergroupe quotient, de ramener la recherche de ses sous-hypergroupes à celle de groupes intermédiaires entre un groupe donné et un sous groupe non invariant.

3. Si nous considérons la subdivision du groupe  $G$  en classes à droite de  $g$  par exemple, le produit des éléments de la classe de  $A$  par ceux de la classe de  $B$  se décompose en un certain nombre de classes; car  $gAgB = g(AgB)$ . Nous définissons ainsi dans les classes un hypergroupe.



On constate que chaque classe appartient à une catégorie déterminée, et que cette représentation de l'hypergroupe des classes sur l'hypergroupe quotient est quasi isomorphe.

Si le sous-groupe est invariant l'hypergroupe des classes se réduit aussi au groupe quotient; mais les applications montrent que dans la plupart des questions l'hypergroupe quotient est plus utile que l'hypergroupe des classes.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur un raisonnement nouveau dans la théorie des fonctions descriptive.* Note <sup>(1)</sup> de M. **NICOLAS LUSIN**, transmise par M. Émile Borel.

1. *Problème.* — Il s'agit de la question de savoir : Est-il ou non possible de *définir* un complémentaire analytique  $\mathcal{E}$  non nul tel qu'on ne puisse nommer aucun point individuel de cet ensemble  $\mathcal{E}$ , c'est-à-dire le distinguer sans ambiguïté de tous les autres points de  $\mathcal{E}$ ? Voici les difficultés du problème posé : tout ensemble analytique  $E$  (donc tout ensemble mesurable  $B$ ) a une définition positive, puisque  $E$  est l'ensemble des valeurs d'une fonction  $f(x)$  discontinue seulement pour  $x$  rationnel. Or, le complémentaire  $\mathcal{E}$  de  $E$  est défini d'une manière *purement négative*, étant la collection des points n'appartenant pas à  $E$ . Comme on ne voit pas comment, avec cette définition négative, on peut déterminer un point distingué de  $\mathcal{E}$ , le problème paraissait n'admettre aucune solution *mathématique*.

Actuellement, la situation est autre : nous possédons maintenant un processus conduisant à *nommer* un point individuel de  $\mathcal{E}$  et, en même temps, à « résoudre » des nombreux problèmes dont une solution ne paraissait pas possible. Pour reconnaître la nature de ce raisonnement, nous allons observer les faits.

2. *Données.* — Soit  $\mathcal{E}$  un complémentaire analytique *non nul* situé dans  $(0 < x < 1)$  et débarrassé des points rationnels. Soit  $C$  un crible qui définit  $\mathcal{E}$ . On peut évidemment supposer : 1° que  $C$  est formé d'une infinité dénombrable d'intervalles  $\delta_n$  parallèles à l'axe  $OX$  et compris dans le carré

---

<sup>(1)</sup> Séance du 7 octobre 1935.



fondamental ( $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ); 2° que la projection orthogonale de  $\delta_n$ , projection  $\delta_n$  sur l'axe OX est un intervalle de Baire; 3° que la longueur de  $\delta_n$  décroît et tend vers zéro lorsque  $n$  augmente indéfiniment. Le complémentaire analytique  $\mathcal{E}$  est l'ensemble des points  $x$  de  $(0, 1)$  tels que la perpendiculaire  $P_x$  à l'axe OX menée par  $x$  coupe le crible  $C$  en un ensemble de points  $R_x$  bien ordonné conformément à la direction positive de l'axe OY. Dans ces conditions nous avons le développement

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + \dots + \mathcal{E}_\alpha + \dots | \Phi$$

de  $\mathcal{E}$  en suite transfinie formée des constituantes  $\mathcal{E}_\alpha$  mesurables B, la constituante  $\mathcal{E}_\alpha$  étant l'ensemble des points  $x$  de  $\mathcal{E}$  tels que le type de  $R_x$  serait précisément égal à l'indice  $\alpha$  de  $\mathcal{E}_\alpha$ .

Ceci étant, désignons par  $\rho_n$  l'ordonnée de  $\delta_n$  et par  $C_n$  la partie du crible  $C$  située rigoureusement *au-dessous* de la droite  $y = \rho_n$ . Soient  $\mathcal{E}^{(n)}$  le complémentaire analytique défini par le crible  $C_n$  et

$$\mathcal{E}^{(n)} = \mathcal{E}_0^{(n)} + \mathcal{E}_1^{(n)} + \dots + \mathcal{E}_\alpha^{(n)} + \dots | \Phi$$

son développement en constituantes déterminées par  $C_n$ . Il importe de remarquer que  $\mathcal{E} < \mathcal{E}^{(n)}$  et que tout point de  $C_\alpha$  appartient à une constituante  $\mathcal{E}_{\alpha'}^{(n)}$ , où  $\alpha' \leq \alpha$ . Nous sommes ainsi conduit au tableau à double entrée

	$\mathcal{E}_0$	$\mathcal{E}_1$	$\mathcal{E}_2$	...	$\mathcal{E}_\omega$	...	$\mathcal{E}_\alpha$	...	$\Omega$
$\delta_1$	$\mathcal{E}_0^{(1)}$	$\mathcal{E}_1^{(1)}$	$\mathcal{E}_2^{(1)}$	...	$\mathcal{E}_\omega^{(1)}$	...	$\mathcal{E}_\alpha^{(1)}$	...	
$\delta_2$	$\mathcal{E}_0^{(2)}$	$\mathcal{E}_1^{(2)}$	$\mathcal{E}_2^{(2)}$	...	$\mathcal{E}_\omega^{(2)}$	...	$\mathcal{E}_\alpha^{(2)}$	...	
..	...	...	...	...	...	...	...	...	
$\delta_n$	$\mathcal{E}_0^{(n)}$	$\mathcal{E}_1^{(n)}$	$\mathcal{E}_2^{(n)}$	...	$\mathcal{E}_\omega^{(n)}$	...	$\mathcal{E}_\alpha^{(n)}$	...	
..	...	...	...	...	...	...	...	...	

aux lignes horizontales transfinies et verticales simplement infinies.

3. *Processus*. — Soit  $H$  un ensemble de points donné sûrement non nul,  $H \neq 0$ , et contenu dans  $\text{proj. } \delta_k \times \mathcal{E}_\alpha^{(k)}$ ,  $k$  et  $\alpha$  étant fixes. Soit  $\delta_{k'}$  ( $k' > k$ ) le premier (*principe minimum*) intervalle dans la suite  $\delta_1, \delta_2, \dots$ , tel que  $K' = \text{proj. } \delta_{k'} \times H$  soit non nul,  $K' \neq 0$ ; nous écrivons  $H' = K' \times \mathcal{E}_{\alpha'}^{(k')}$ , en choisissant le nombre translini (ou fini)  $\alpha'$  de manière que l'ensemble  $H'$  soit non nul,  $H' \neq 0$ . Il est évident qu'il y a de tels nombres  $\alpha'$  et que  $\alpha' < \alpha$ ; parmi eux, nous pouvons prendre pour  $\alpha'$  le plus petit. D'ailleurs, il est clair que  $\text{proj. } \delta_k > \text{proj. } \delta_{k'}$  et  $H > H'$ . L'intervalle  $\delta_{k'}$  et l'ensemble  $H$  sont dits *déduits* respectivement de l'intervalle  $\delta_k$  et de l'ensemble  $H$  par l'*application du processus*.



4. *Point effectif dans  $\mathcal{E}$ .* — Appliquons le processus à la première constituante  $\mathcal{E}_\beta$  de  $\mathcal{E}$  non nulle,  $H = \mathcal{E}_\beta$ ; nous déduisons un intervalle  $\delta_{k'}$ , et un ensemble  $H'$ . Appliquons ensuite le processus à l'intervalle  $\delta_{k'}$  et à l'ensemble  $H'$ ; nous déduisons un intervalle  $\delta_{k''}$  et un ensemble  $H''$ , et ainsi de suite. Nous déduisons ainsi une suite infinie des intervalles  $\delta_{k'}, \delta_{k''}, \dots, \delta_{k^{(v)}}, \dots$ . On voit bien qu'il existe un point et un seul qui appartient aux projections de tous ces intervalles; soit  $\xi$  ce point. Je dis que  $\xi < \mathcal{E}_\beta$ .

Tout d'abord, la perpendiculaire  $P_\xi$  coupe sûrement tous les intervalles  $\delta_{k^{(v)}}$ . Il importe de remarquer que  $P_\xi$  ne coupe aucun des autres intervalles  $\delta_n$ . En effet, si  $k^{(v-1)} < n < k^{(v)}$  et si  $P_\xi$  coupe  $\delta_n$ , nous avons  $\text{proj. } \delta_n > \text{proj. } \delta_{k^{(v)}}$  et, par suite,  $\text{proj. } \delta_n > H^{(v)}$ . Or, d'après le principe minimum,  $\delta_{k^{(v)}}$  est le premier intervalle suivant de  $\delta_{k^{(v-1)}}$  et contenant  $H^{(v)}$ ; donc,  $\delta_{k^{(v)}}$  était mal choisi.

D'autre part, à chaque intervalle  $\delta_{k^{(v)}}$  correspond le seul ensemble  $H^{(v)} = K^{(v)} \mathcal{E}_{\alpha^{(v)}}^{K^{(v)}}$ , donc le seul nombre transfini (ou fini)  $\alpha^{(v)}$ . Prenons  $H^{(i)}$  et  $H^{(j)}$ ,  $i$  et  $j$  étant quelconques, et un entier positif  $m$  tel que  $m > i$  et  $m > j$ . Nous avons  $H^{(i)} > H^{(m)}$  et  $H^{(j)} > H^{(m)}$ . Soit  $x_0$  un point de  $H^{(m)}$ ; il est clair que  $x_0 < H^{(i)} < \mathcal{E}_{\alpha^{(i)}}^{K^{(i)}}$  et  $x_0 < H^{(j)} < \mathcal{E}_{\alpha^{(j)}}^{K^{(j)}}$ . Or, si  $\rho_{K^{(i)}} = \rho_{K^{(j)}}$ , le crible  $C_{K^{(i)}}$  est une partie aliquote du crible  $C_{K^{(j)}}$  et, par suite,  $\alpha^{(i)} < \alpha^{(j)}$ . Ceci prouve que l'ensemble des points  $R_\xi$  est semblable à un ensemble formé des nombres transfinis (ou finis)  $\alpha^{(v)}$ . Donc  $R_\xi$  est bien ordonné et, par conséquent,  $\xi < \mathcal{E}$ . Or, comme  $\alpha^{(v)} < \beta$ ,  $\xi$  appartient sûrement à  $\mathcal{E}_\beta$ .

5. *Le nommable non calculable.* — Le point  $\xi$  de  $E$  est nommé au sens de M. H. Lebesgue, et ceci d'une manière précise et sans ambiguïté possible. Mais ce point  $\xi$  n'est pas calculable : on ne peut jamais obtenir même la première décimale du nombre  $\xi$ , puisque la détermination de  $\xi$  dépend effectivement de tous les nombres transfinis de seconde classe. On ne peut pas avoir  $\xi$  en fonction des coordonnées des  $\delta_n$ . Le continu est plein des nombres nommables; on peut raisonner sur ces nombres, mais on ne peut jamais les calculer au sens de Euler-Borel.

ÉLASTICITÉ. — *Remarque relative à une tige circulaire, mince, articulée à ses deux extrémités et soumise à une pression normale et uniforme.* Note de M. **ANDRÉ CHARRUEAU**, présentée par M. Henri Villat.

Considérons une tige mince  $GG'$ , élastique, homogène et de section constante, circulaire à l'état naturel, soumise à une pression normale et



uniforme sur toute sa longueur, et fixée et articulée à chacune de ses extrémités  $G$  et  $G'$ . On suppose, en outre, sa longueur invariable, comme l'a fait Halphen dans son Mémoire sur une courbe élastique <sup>(1)</sup>.

Soient :  $p$ , la pression par unité de longueur de la tige;  $R$ , le rayon de l'arc de circonférence initial;  $2R\alpha$ , sa longueur ( $0 < \alpha < \pi$ );  $I$ , le moment d'inertie de la section de la tige par rapport à un axe mené au centre de gravité de cette section perpendiculairement au plan de l'arc;  $E$ , le coefficient d'élasticité.

L'arc de circonférence est figure d'équilibre, quelle que soit la pression.

Nous allons revenir sur un problème classique dont il n'a été donné, à notre connaissance, qu'une solution incomplète.

Nous voulons déterminer les valeurs de  $p$ , dites critiques, pour chacune desquelles une suite de figures d'équilibre planes, autres que l'arc de circonférence, peut apparaître en partant de ce dernier. Nous supposons infinies la limite d'élasticité et la résistance de la matière, afin de pouvoir considérer, du point de vue mathématique, les suites de pressions critiques que donne le calcul.

Le centre des forces élastiques des courbes élastiques planes sous pression normale uniforme pouvant donner des solutions est toujours placé sur la perpendiculaire  $\Delta$ , menée à la corde  $GG'$  par son milieu; ceci résulte de ce qu'il existe des articulations en  $G$  et  $G'$  et de ce que la résultante des pressions a un moment nul en tout point à égale distance de  $G$  et de  $G'$ , donc est dirigée suivant  $\Delta$ .

On peut résoudre le problème considéré de deux manières :

1° soit, à l'aide des fonctions elliptiques, en partant des formules et séries données par Halphen, dans son Mémoire précité;

2° soit en partant des équations du début de la théorie de l'élastique plane, à pression uniforme, et, sans faire l'inversion des intégrales, en appliquant une méthode de développements en séries voisine de celle que nous avons employée pour l'étude de problèmes concernant l'équilibre de masses fluides en rotation, auxquels, d'ailleurs, la théorie des fonctions elliptiques n'était pas applicable <sup>(2)</sup>.

On trouve les deux suites infinies suivantes de valeurs critiques de  $p$ ,

(1) HALPHEN, *Journal de l'École Polytechnique*, 1<sup>re</sup> série, 54<sup>e</sup> Cahier, 1886, p. 183.

(2) *Bull. Soc. mathématique de France*, 61, 1933, fasc. III-IV, p. 159 à 181.



correspondant à une pression extérieure,

$$1^{\circ} \quad p = \frac{EI(n^2\pi^2 - \alpha^2)}{R^3\alpha^2}, \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, 4, \dots;$$

$$2^{\circ} \quad p = \frac{EI(X^2 - \alpha^2)}{R^3\alpha^2},$$

où  $X$  doit prendre successivement les valeurs des solutions positives supérieures à  $\pi$  de l'équation transcendante

$$\frac{\tan X - X}{X^3} = \frac{\tan \alpha - \alpha}{\alpha^3}.$$

La *première* suite correspond à des figures comprenant  $2n - 1$  éléments entiers de courbe élastique ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ), avec, aux deux extrémités, deux arcs qui, bout à bout, donneraient un autre élément entier de courbe élastique (par élément entier nous entendons l'arc compris entre le point de tangence de l'élastique avec une de ses circonférences limites et le point de tangence suivant de l'élastique avec l'autre circonférence limite).

La *deuxième* suite correspond à des figures symétriques par rapport à  $\Delta$ , comprenant  $2n$  éléments entiers ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) et, aux deux extrémités, deux parties d'élément identiques.

La valeur critique la plus faible est celle de la première suite, qui correspond à  $n = 1$ .

ÉLASTICITÉ. — *Sur le flambage des plaques minces cylindriques.*

Note de MM. **BERNARD LAFFAILLE** et **FLORIN VASILESCO**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons étudié <sup>(1)</sup> le flambage d'une plaque cylindrique soumise à une pression *uniforme* s'exerçant dans la direction des génératrices, au moyen de deux panneaux compresseurs. Dans la présente Note, nous considérons le cas où la plaque est soumise à une pression *non uniforme* variant suivant une loi connue, imposée par l'utilisation pratique. La loi qui nous intéresse plus spécialement sera indiquée plus loin. Pour l'étude qui suit supposons-la générale et soit  $pf(\theta)$  la pression variable,  $p$  étant une constante dont la valeur minimum, qui permet une déformation élas-

<sup>(1)</sup> *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 537. Les notations de cette Note sont utilisées ici également.



tique de flambage, est la *charge critique* recherchée. On supposera de plus  $f(\theta)$  de période  $\Phi$  et paire; soit  $A_n$  son coefficient de Fourier d'ordre  $n$ .

En prenant le même déplacement que dans la Note précédente et en utilisant la même méthode, on obtient deux solutions qui rendent extremum l'énergie totale :

1°  $q$  pair

$$a_{2s-1}^0 = -\frac{A_0}{2} \frac{8pl}{\pi^2 E'} \frac{1}{(2s-1)^2} \quad \text{et} \quad a_{2s-1}^n = -\frac{A_n}{2} \frac{8p}{l E'} \frac{1}{\frac{\pi^2}{l^2} (2s-1)^2 + \frac{1-\sigma}{2r^2} \left(\frac{2\pi}{\Phi}\right)^2 n^2},$$

les autres coefficients étant nuls et  $p$  étant égal à

$$p = \frac{E}{1-\sigma^2} \frac{2}{A_0 - A_a} \left[ \left\{ 1 + \frac{h^2}{3} \frac{1}{r^2} \left[ 1 - \left( \frac{a\pi}{\Phi} \right)^2 \right]^2 \right\} \frac{l^2}{r^2 \pi^2 q^2} + \frac{h^2}{3} \frac{\pi^2 q^2}{l^2} + \frac{2h^2}{3r^2} \left[ -\sigma + \left( \frac{a\pi}{\Phi} \right)^2 \right] \right],$$

où, pour le minimum,  $a = 1$  et  $q$  a la valeur donnée dans la Note précédente.

2°  $q$  impair et  $a$  pair. Mêmes valeurs pour les coefficients avec, en plus,

$$b_q^a = \frac{\sigma}{r} \frac{q\pi}{l} C \frac{1}{\frac{q^2 \pi^2}{l^2} + \frac{1-\sigma}{2r^2} \left( \frac{2\pi}{\Phi} \right)^2 \frac{a^2}{4}},$$

$p$  ayant la même expression, sauf qu'il faut ajouter entre les crochets le terme

$$-\frac{\sigma^2}{r^2} - \frac{1}{\frac{q^2 \pi^2}{l^2} + \frac{1-\sigma}{2r^2} \left( \frac{2\pi}{\Phi} \right)^2 \frac{a^2}{4}}$$

et que pour le minimum il faut prendre  $a = 2$  et pour  $q$  l'entier impair le plus voisin des deux nombres

$$\frac{l\sqrt{3}}{\pi\sqrt{rh}} \sqrt{1 - 2\sigma^2 + \frac{h^2}{3} \left[ 1 - \left( \frac{2\pi}{\Phi} \right)^2 \right]^2} \quad \text{et} \quad \frac{l\sqrt{3}}{\pi\sqrt{rh}} \sqrt{1 + \frac{h^2}{3} \left[ 1 - \left( \frac{2\pi}{\Phi} \right)^2 \right]^2}.$$

*Discussion.* — Si l'on prend  $f(\theta) = 1$ , la solution 1° donne le cas étudié dans la Note précédente. La solution 2° est celle où la pression est uniforme et ne s'exerce plus d'une façon rigide (panneaux compresseurs), mais de manière telle que les pressions élémentaires  $p \, 2h \, ds$  ( $ds$  étant l'élément d'arc du bord circulaire) agissent indépendamment les uns des autres (par exemple, sous l'effet d'une charge liquide). En ce cas,  $u(\theta, 0) = -u(\theta, l)$  dépend de  $\theta$ . La charge critique est, comme il fallait s'y attendre, inférieure à celle du cas 1°.



Enfin, si  $f(\theta)$  est quelconque, on prendra celle des deux solutions 1° et 2° qui donne à  $p$  la plus petite valeur.

3° *Cas particulier.* — Soit

$$f(\theta) = 1 - \frac{2}{1 - \cos \frac{\Phi_1}{2}} \left[ 1 - \cos \left( \frac{\Phi}{2} - \theta \right) \right],$$

ce qui peut correspondre à la zone comprimée de la flexion simple en résistance des matériaux classique, pour une plaque d'ouverture  $\Phi_1$ . On a

$$\sin \frac{\Phi_1}{4} = \sqrt{2} \sin \frac{\Phi}{4}$$

et

$$\frac{\Phi}{2} A_0 = \left( 1 - \frac{2}{1 - \cos \frac{\Phi_1}{2}} \right) \Phi + \frac{2}{1 - \cos \frac{\Phi_1}{2}} 2 \sin \frac{\Phi}{2},$$

$$\frac{\Phi}{2} A_n = - \frac{4 \sin \frac{\Phi}{2}}{1 - \cos \frac{\Phi_1}{2}} \frac{1}{n^2 \left( \frac{2\pi}{\Phi} \right)^2 - 1}.$$

*Application.* — Tôle en acier laminé :

$$E = 2.10^{10} \text{ kg/mm}^2, \quad 2h = 0^m,003, \quad r = 1^m,8, \quad \Phi = \frac{\pi}{2}, \quad l = 1, \quad \sigma = 0,3,$$

caractéristiques envisagées dans la Note précédente. On a trouvé dans cette Note, qui est le cas 1°,  $p = 21,2 \text{ kg/mm}^2$ . On trouve dans le cas 2°,  $p = 20,7 \text{ kg/mm}^2$ , et dans le cas 3°  $2/(A_0 - A_1) = 1,33$ , d'où

$$p = 28,2 \text{ kg/mm}^2.$$

En effet, l'expérience montre que, dans le cas d'une flexion simple, la charge critique, caractérisée comme nous l'avons fait, est supérieure à la charge de compression simple.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la question du mouvement plan des fluides pesants.* Note (1) de M. N. Slioskine, présentée par M. Henri Villat.

En modifiant une méthode de M. H. Villat (2) nous allons examiner le mouvement d'un fluide pesant dans un canal, dont le fond a une forme

(1) Séance du 25 septembre 1935.

(2) *Ann. École Normale sup.*, 3, 1916, p. 32; *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 58.



quelconque et qui s'étend des deux côtés jusqu'à l'infini, la paroi supérieure s'étend seulement en amont jusqu'à l'infini et la partie limite restante représente une surface libre.

Posons

$$(1) \quad z = x + iy; \quad w = \varphi + i\psi; \quad \omega = \Theta + i\tau; \quad \frac{dw}{dz} = q_0 e^{-i\omega},$$

où  $q_0$  est la vitesse sur la surface libre à l'infini. Soit pour le fond  $\psi = 0$  et pour la limite supérieure  $\psi = \pi$ . Admettons  $\varphi = 0$  pour le point de décollement du jet fluide. Les données sur la surface libre dans la région de la variable  $W$  seront représentées alors sous la forme suivante :

$$(2) \quad \frac{d\tau}{d\varphi} e^{3\tau} + \frac{g}{q_0^3} \sin \Theta = 0.$$

Introduisons deux plans de variables auxiliaires  $U$  et  $V$ , dont les régions de variation seront les demi-circonférences de rayon 1 dans le demi-plan supérieur.

Dans la région de la variable  $U$  nous représenterons le plan de la variable  $W$  sur une bande de largeur  $\pi$ , les parois étant disposées sur la demi-circonférence et la surface libre sur le diamètre. On écrira

$$(3) \quad W = \text{Log} \left[ - \frac{2(U^2 + 1)}{(U + 1)^2} \right].$$

Représentons la région  $W$  sur un plan  $V$ , de façon que les parois soient disposées sur le diamètre et la surface libre sur la demi-circonférence

$$(4) \quad W = \text{Log} \frac{4V}{(V - 1)^2}.$$

La correspondance entre  $U$  et  $V$  sera donc

$$(5) \quad \frac{U^2 + 1}{2U} = - \frac{2V}{V^2 + 1}.$$

La condition (2) prendra, dans le plan  $V$ , la forme

$$(6) \quad V = e^{i\alpha}, \quad \frac{d\tau}{d\alpha} e^{3\tau} - \frac{g}{q_0^3} \cot \frac{\alpha}{2} \sin \Theta = 0.$$

Nous allons résoudre le problème envisagé dans la région de la variable  $U$  sans tenir compte de la pesanteur. Soit cette solution  $\omega_1(U)$ . Si les parois sont données sous la forme intrinsèque

$$\rho = \rho(\Theta),$$



la partie imaginaire  $\omega_1(U)$ , qui se trouve sur la demi-circonférence pourra être définie par l'équation intégrale-différentielle

$$(7) \quad \tau_1(\varepsilon) = \frac{1}{q_0} \int_0^\pi \frac{1}{\rho(\Theta_1)} e^{-\tau_1(\alpha)} \tan \frac{\alpha}{2} \operatorname{Log} \left| \frac{\sin \frac{\alpha - \varepsilon}{2}}{\sin \frac{\alpha + \varepsilon}{2}} \right| d\alpha,$$

où, d'après la formule de Dini,

$$\Theta_1(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \tau_1'(\alpha) \operatorname{Log} \frac{1}{16 \sin^2 \frac{\alpha - \varepsilon}{2} \sin^2 \frac{\alpha + \varepsilon}{2}} d\alpha.$$

Connaissant  $\tau_1(\varepsilon)$ , d'après la formule de Schwartz, on trouvera  $\omega_1(U)$  et ensuite, d'après (5), on trouvera  $\omega_1(V)$ .

Dans le plan  $V$ , prenons la fonction  $\omega_2(V)$ , dont la partie réelle sur le diamètre réel (correspondant aux parois) est égale à zéro, la partie imaginaire est donnée sur la demi-circonférence. Une telle fonction sera

$$(8) \quad \omega_2(V) = \frac{i}{\pi} \int_0^\pi \tau_2(\alpha) \frac{1 - V^2}{1 - 2V \cos \alpha + V^2} d\alpha + C,$$

et nous aurons les formules de Dini

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \Theta_2(\varepsilon) &= -\frac{1}{\pi} \int_0^\pi \tau_2'(\alpha) \operatorname{Log} \left| \frac{\sin \frac{\alpha - \varepsilon}{2}}{\sin \frac{\alpha + \varepsilon}{2}} \right| d\alpha + C, \\ \tau_2(\varepsilon) &= -\frac{1}{2\pi} \int_0^\pi \Theta_2'(\alpha) \operatorname{Log} \frac{1}{16 \sin^2 \frac{\alpha - \varepsilon}{2} \sin^2 \frac{\alpha + \varepsilon}{2}} d\alpha. \end{aligned} \right.$$

Posons maintenant

$$\omega(V) = \omega_1(V) + \omega_2(V).$$

Cette fonction possède les propriétés suivantes :

Elle est holomorphe partout à l'intérieur de la demi-circonférence ( $V$ ) ; elle est continue et limitée aux frontières ; sa partie réelle, sur le diamètre réel, est égale à  $\Theta_1$  et elle peut être déterminée seulement par la fonction  $\omega_1(V)$  ; la partie imaginaire de cette fonction sur la demi-circonférence est égale à  $\tau_2(\varepsilon)$  et la partie réelle est égale à  $\Theta_1 + \Theta_2$ .

C'est  $\omega(V)$  qui sera, par conséquent, la solution du problème envisagé dans le cas si la condition (6) est satisfaite.

Si nous remplaçons  $\tau = \tau_2$  et  $\Theta = \Theta_2 + \Theta_1$  dans la condition (6) et si

nous prenons (9), nous aurons l'équation intégral-différentielle pour déterminer  $\Theta_2(\varepsilon)$

$$(10) \quad \Theta_2(\varepsilon) = -\frac{g'}{\pi q_0^3} \int_0^\pi e^{\frac{3}{2}\pi \int_0^\pi \Theta_2(\varepsilon) \operatorname{Log} \frac{1}{16 \sin^2 \frac{\alpha-\varepsilon}{2} \sin^2 \frac{\alpha+\varepsilon}{2}} d\varepsilon} \\ \times \sin(\Theta_2 + \Theta_1) \cot \frac{\alpha}{2} \operatorname{Log} \left| \frac{\sin \frac{\alpha-\varepsilon}{2}}{\sin \frac{\alpha+\varepsilon}{2}} \right| dz + C.$$

La solution du problème du mouvement plan des fluides pesants avec limites libres dépend de la solution des deux équations intégral-différentielles (7) et (10).

ÉLECTRICITÉ. — *Effets de la variation périodique de la concentration des atomes neutres de la vapeur, dans une lampe à courant alternatif au sodium.* Note <sup>(1)</sup> de MM. **WILLEM UYTERHOEVEN** et **CORNELIS VERBURG**, présentée par M. Marcel Brillouin.

Lorsqu'on prend un oscillogramme du courant  $I_t$ , de la tension aux bornes  $V_t$  et de l'intensité  $I$  de la lumière jaune, sur une lampe à vapeur de sodium, alimentée sous une tension alternative sinusoïdale de 50 périodes, on trouve des courbes telles que celles représentées dans la figure ci-après <sup>(2)</sup>.

En abscisses se trouvent portés les temps, en ordonnées les valeurs instantanées du courant  $I_t$ , de la tension  $V_t$  et de l'intensité  $I$ , les deux premières étant positives dans la première phase, négatives dans la seconde. La longueur totale du diagramme correspond à la durée d'une période, soit 1/50 de seconde. On remarque que seul le courant  $I_t$  a une allure à peu près sinusoïdale, la tension  $V_t$  et l'intensité lumineuse  $I$  étant fortement déformées comparées au courant. Les trois grandeurs sont pratiquement en phase, puisqu'elles s'annulent en même temps. Cette déformation provient du fait que la décharge a lieu dans un mélange de néon et de vapeur de sodium, la concentration des atomes normaux de ce dernier variant sous l'influence de la décharge elle-même <sup>(3)</sup>.

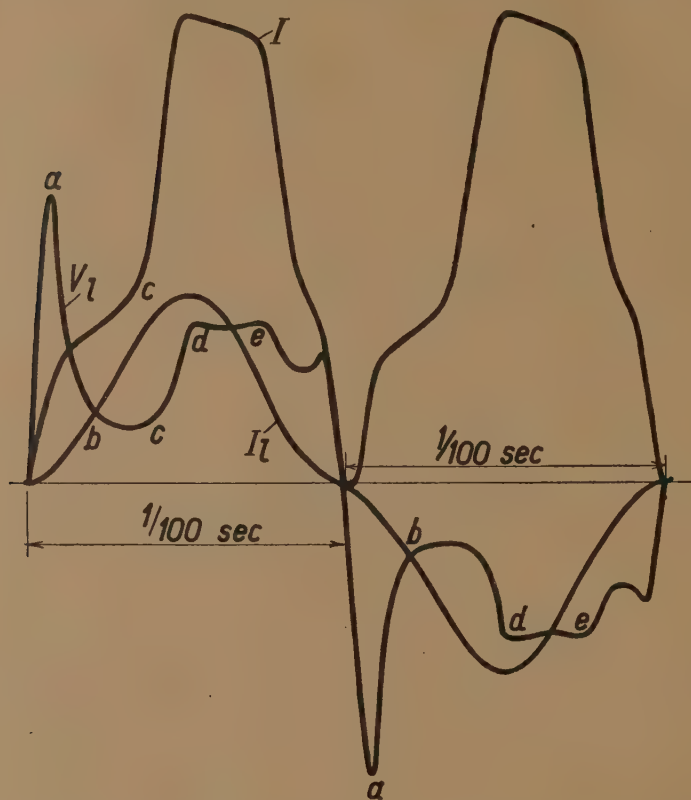
<sup>(1)</sup> Séance du 7 octobre 1935.

<sup>(2)</sup> Des courbes plus ou moins analogues se trouvent reproduites dans un article de C. G. FOUND, *Gen. El. Rev.*, 37, juin 1934, p. 276.

<sup>(3)</sup> W. UYTERHOEVEN, J. BRUNES et C. VERBURG, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1653.



Au moment du passage à zéro du courant il existe dans le tube une certaine concentration d'atomes neutres de sodium, fonction de la température de la partie de la paroi où se trouve déposé l'excès du métal. La tension présente la pointe d'amorçage *a*, bien connue des décharges à courant alternatif, puis retombe à une valeur plus faible *b*. Le courant, et avec lui l'intensité, augmentent avec le temps, jusqu'à un moment donné *c*,



Oscillogrammes donnant la variation du courant  $I$ , de la tension  $V_l$  et de l'intensité  $I_l$  au cours d'une période pour lampe à vapeur de sodium. (Type Philips SO, 100, stabilisation par self.)

où le courant continue à augmenter régulièrement, mais où la variation de l'intensité lumineuse change brusquement en même temps que la tension augmente. Le nombre d'ions positifs formés par unité de temps, proportionnel au courant, est devenu comparable au nombre d'atomes de sodium pénétrant dans la décharge. A cause du faible potentiel d'ionisation du sodium ( $V_i = 5,1 \text{ V}$ ) comparé à celui du néon ( $V_i = 21,5 \text{ V}$ ) pratiquement tous les ions sont des atomes de Na ionisés, et le nombre d'atomes libres de Na a diminué. La distance moyenne parcourue par un ion depuis

l'instant de sa formation jusqu'à sa neutralisation sur la paroi diminue, l'ionisation se faisant peu de temps après l'évaporation et près de la paroi : une sorte d'effet superficiel. La contribution de chaque ion à la charge spatiale positive, nécessaire pour compenser la charge spatiale négative des électrons transportant le courant (et permettant de ce chef le passage de ce dernier), diminue et il faut donc plus d'ions <sup>(1)</sup>. Ceci explique le maximum  $d, e$  dans  $V_i$ . Le temps qu'il faut aux ions  $\text{Na}^+$  pour arriver à la paroi, peut être calculé à partir de leur mobilité ; on obtient des valeurs de l'ordre de  $10^{-3}$  sec. Après neutralisation les ions s'évaporent comme atomes et la concentration de ceux-ci augmente, ce qui entraîne un accroissement de l'intensité. Cette dernière doit cependant de nouveau décroître lorsque le courant diminue sensiblement. La différence de phase entre les deux maxima, de courant et d'intensité, doit augmenter avec la fréquence de la tension appliquée, ce qui a été contrôlé expérimentalement.

L'interprétation donnée ci-dessus peut encore être vérifiée de diverses façons : à température constante la déformation de  $V_i$  et de  $I$  devient en effet plus prononcée lorsque la densité de courant augmente. Elle devient moins marquée lorsqu'à courant constant on augmente la température, c'est-à-dire la tension de vapeur du Na. La forme de la raie du Na, étudiée au moyen d'un instrument à forte dispersion (Lummer Gehrcke), présente une variation en fonction du temps, qui peut être interprétée complètement en partant de la variation périodique de la concentration des atomes neutres de Na. Finalement l'application d'un champ magnétique longitudinal permet de diminuer la diffusion transversale des électrons, et de ce fait aussi celle des ions. Ceci doit entraîner entre autre une augmentation et une durée plus longue du maximum (de) dans  $V_i$  ; l'expérience a confirmé également cette déduction.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur le potentiel explosif de l'hydrogène en haute fréquence.*

Note de M. **RAYMOND ZOUCKERMANN**, présentée par M. Aimé Cotton.

Penning <sup>(2)</sup> a établi que la présence de certaines impuretés modifiait notablement le potentiel explosif d'un gaz, dans le cas d'une décharge en courant continu, avec électrodes intérieures.

---

<sup>(1)</sup> W. UYTERHOEVEN et C. VERBURG, *Comptes rendus*, 200, 1935, 536.

<sup>(2)</sup> PENNING, *Zts. f. Phys.*, 46, 1927 p. 335.



J'ai montré <sup>(1)</sup> qu'on peut observer le même effet, dans des conditions expérimentales très sûres, dans le cas de la décharge en haute fréquence avec électrodes extérieures. Il en résulte que la mesure des potentiels explosifs exige une très grande pureté du gaz étudié. En particulier, la vapeur du mercure, même à la très faible pression qui correspond à la saturation à la température ordinaire, peut changer la valeur du potentiel explosif. C'est en me plaçant à ce point de vue que j'ai repris quelques-unes des mesures de H. Gutton <sup>(2)</sup> sur le potentiel explosif de l'hydrogène.

Les mesures étaient faites dans les conditions précédemment décrites <sup>(3)</sup>. Le tube à décharges en silice était relié à la canalisation en pyrex par l'intermédiaire d'un joint soudé et de deux pièges à mercure. Avant chaque série d'expériences le tube et la canalisation jusqu'au premier piège à mercure étaient chauffés à 500° pendant plusieurs heures pendant qu'on maintenait le vide.

Voici les résultats obtenus pour les longueurs d'onde 101<sup>m</sup> et 12<sup>m</sup>.

1°  $\lambda = 101^m$  (fréquence  $297 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$ ). — La courbe du potentiel explosif en fonction de la pression est du type des courbes de Paschen, pour l'hydrogène en présence ou non du mercure.

Pour l'hydrogène pur, le potentiel explosif  $V_e$  diminue à peu près linéairement avec la pression depuis 470 volts (pour 0<sup>mm</sup>,6) jusqu'à un minimum  $V_{em}$  de 342 volts (vers 0<sup>mm</sup>,2). Quand la pression continue à diminuer,  $V_e$  augmente très rapidement (1000 volts vers 0<sup>mm</sup>,05). Cette croissance rapide du potentiel explosif s'accompagne d'un changement complet de l'aspect de la décharge. Pour les grandes pressions, la lueur, de couleur rose, est localisée sous les électrodes ou à leurs abords, le centre du tube restant presque obscur. Au contraire, pour les pressions inférieures à celle qui correspond au minimum ( $p_M$ ), le centre du tube est occupé par une masse ovoïde rose très lumineuse.

La présence du mercure change totalement l'aspect de la décharge, qui devient bleue et dans laquelle domine le spectre du mercure. En même temps le potentiel explosif augmente pour les pressions inférieures à  $p_M$ , mais reste inchangé pour les pressions supérieures ou égales à  $P_M$ .

2°  $\lambda = 12^m$  (fréquences  $= 25^5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ). — Pour ces fréquences,  $V_e$  est mesurable jusqu'aux plus faibles pressions qu'on puisse obtenir ( $< 0^{\mu}, 01$ ).

(1) R. ZOUCKERMANN, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 409.

(2) H. GUTTON, *Ann. de Phys.*, 13, 1930, p. 62-129.

(3) R. ZOUCKERMANN, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1478.

Mais dans l'hydrogène pur, aux très basses pressions, la décharge est très peu lumineuse, visible seulement dans l'obscurité la plus complète, et donne lieu à une fluorescence verte ou violette du tube. Lorsqu'on augmente graduellement le champ produit par le générateur, on ne constate au moment de l'allumage aucune discontinuité dans l'augmentation de la tension aux bornes du tube.

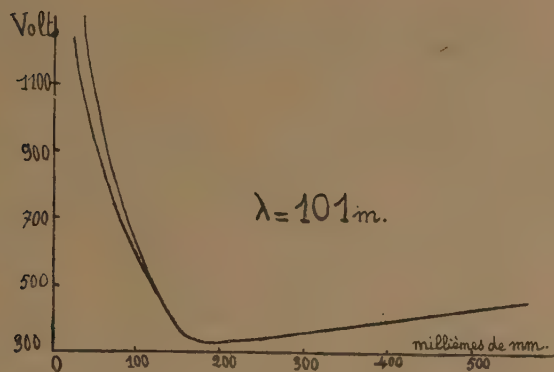


Fig. 1.

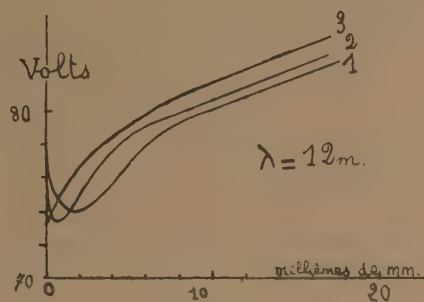


Fig. 2.

En présence de Hg, au contraire, même aux plus basses pressions (non mesurables à la jauge), la conductibilité du tube est encore suffisante pour produire au moment de l'allumage une brusque diminution de tension aux bornes.

Les courbes de  $V_c/p$  ressemblent également aux courbes de Paschen et comportent un minimum.

Dans l'hydrogène pur  $V_{cM} = 74$  volts,  $p_M = 2 \mu$  environ.

Mais l'influence d'un réfrigérant (air liquide) autour du piège à mercure devient très grande (surtout au voisinage du minimum), ce qui décèle l'influence du mercure et peut-être, malgré les précautions prises, d'autres impuretés : néanmoins le spectre de la décharge n'a jamais contenu que les raies du mercure, de l'hydrogène atomique et de l'hydrogène moléculaire.

En présence de mercure  $V_{cM}$  et  $p_M$  diminuent. Cette modification se fait assez lentement, au fur et à mesure de l'arrivée de Hg dans le tube, pour qu'on puisse suivre la déformation de la courbe. La figure 2 représente trois courbes dont la courbe 1 est celle de l'hydrogène pur. Les courbes 2 et 3 sont obtenues à quelques minutes d'intervalle, après le retrait de l'air liquide du piège situé le plus près du tube à décharges, l'autre piège continuant à fonctionner. La courbe 3 comporte en réalité un minimum pour une pression très faible.



MAGNÉTISME. — *Le paramagnétisme du gadolinium métallique au-dessus de son point de Curie.* Note <sup>(1)</sup> de M. **FÉLIX TROMBE**, transmise par M. Pierre Weiss.

Le gadolinium métallique <sup>(2)</sup>, dont les propriétés ferromagnétiques ont été annoncées récemment <sup>(3)</sup>, a été étudié au-dessus de son point de Curie ferromagnétique  $16^{\circ} \pm 2$  jusqu'à  $360^{\circ}$  C.

L'appareil de mesure des susceptibilités est du type décrit par Foëx et Forrer <sup>(4)</sup>. Le gadolinium est contenu dans un tube de quartz scellé sous vide et solidaire de l'équipage mobile de l'appareil; le métal est chauffé, entre les pièces polaires de l'électroaimant, par un four à résistance de nichrome refroidi extérieurement par une circulation d'eau <sup>(5)</sup>.

Le repérage des températures est obtenu par les indications d'un thermocouple soudé sur une cloche d'argent qui est fixée elle-même au four chauffant par l'intermédiaire d'isolants thermiques convenables. L'étalonnage de la cloche d'argent en températures est fait préalablement par un deuxième couple qui occupe sensiblement dans le four, la même position que le gadolinium pendant les mesures de susceptibilité. Entre les points fixes utilisés, la détermination des températures est obtenue par étalonnage magnétique <sup>(5)</sup> à l'aide de pyrophosphate de manganèse.

Pour chaque série de mesures de susceptibilité du gadolinium et de la substance étalon, la température du four est stabilisée à une fraction de degré. A  $27^{\circ},4$  C. la susceptibilité spécifique du gadolinium est très élevée  $\chi = 4797 \cdot 10^{-6}$ . La représentation des inverses de  $\chi$  en fonction de la température (voir figure ci-contre) donne, comme pour la plupart des ferromagnétiques, une partie courbée, qui s'étend jusqu'à environ  $90^{\circ}$  C.

De  $90^{\circ}$  C. à  $360^{\circ}$  C. on obtient une droite bien définie.

En tenant compte de la valeur limite de  $1/\chi = H/\sigma$  donnée par le champ démagnétisant au *point de Curie ferromagnétique*, le *point de Curie paramagnétique* peut être fixé à  $29^{\circ},5$  C., soit  $302^{\circ},7$  K. Le point de Curie ferromagnétique <sup>(3)</sup> est à  $16^{\circ}$  C. Le moment paramagnétique conventionnel

<sup>(1)</sup> Séance du 7 octobre 1935.

<sup>(2)</sup> F. TROMBE, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 459.

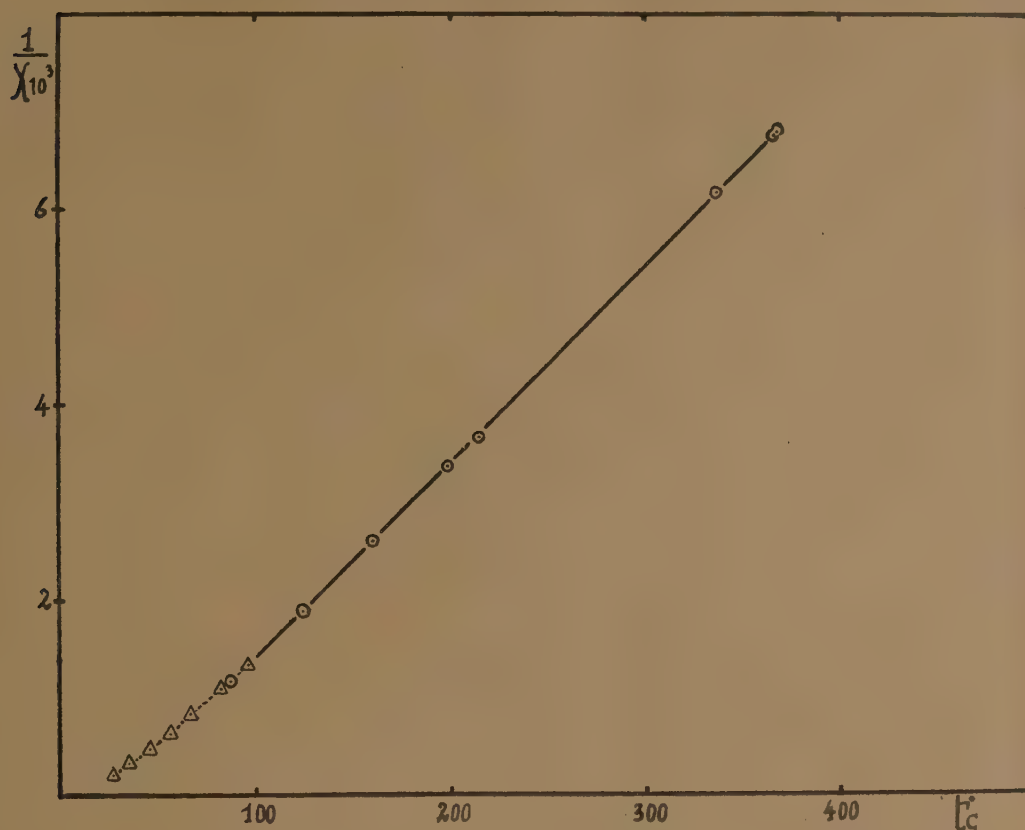
<sup>(3)</sup> G. URBAIN, P. WEISS et F. TROMBE, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 2132.

<sup>(4)</sup> FOËX et FORRER, *J. de Phys.*, 6<sup>e</sup> série, 7, 1926, p. 180.

<sup>(5)</sup> PAULE COLLET et G. FOËX, *J. de Phys.*, 7<sup>e</sup> série, 2, 1931, p. 353.

c'est-à-dire calculé au moyen de la formule de Langevin, est de 39,28 magnétons de Weiss.

Il est très sensiblement égal au moment déterminé très récemment et calculé de même pour l'oxyde de gadolinium ( $\text{Gd}^2\text{O}_3$ ) par Cabrera <sup>(1)</sup>



( $M_w = 39,25$ ) et également très voisin de la valeur théorique pour l'ion  $\text{Gd}^{++}$  39,26. Des résultats analogues avaient été obtenus en 1934 pour le néodyme métallique entre 100 et 290°K. <sup>(2)</sup>. C'est donc la deuxième fois que, dans la famille des terres rares, l'égalité des moments de l'ion et du métal se rencontre.

Il est à remarquer que pour le gadolinium ferromagnétique le moment mesuré 35,4 [G. URBAIN, *loc. cit.*] est aussi très voisin du moment théorique 34,7 magnétons de Weiss ou 7 magnétons de Bohr, correspondant à l'alignement des 7 spins.

<sup>(1)</sup> CABRERA, *Jubilé de P. Zeeman*, 25 mai 1935. p. 384.

<sup>(2)</sup> F. TROMBE, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1591.



SPECTROSCOPIE. — *Sur le spectre d'absorption de l'anhydride sélénieux.*

Note de MM. LÉON BLOCH, EUGÈNE BLOCH et CHOONG SHIN-PIAW.

Les seuls résultats actuellement connus sur le spectre d'absorption de l'anhydride sélénieux sont ceux de G. N. Antonoff et E. J. Evans <sup>(1)</sup> et ceux de S. F. Evans <sup>(2)</sup>. D'après ces auteurs le spectre d'absorption comporterait un système de bandes diffuses entre 3840 et 5740 angströms, c'est-à-dire dans le spectre visible et le proche ultraviolet, et elle serait totale dans l'ultraviolet plus lointain au-dessous de 3800 angströms.

L'étude systématique de cette absorption nous a conduits à des résultats notablement différents et en particulier à la découverte de tout un spectre de bandes d'absorption nouveau dans la région ultraviolette.

I. Nous décrirons pour préciser les résultats obtenus avec l'un de nos tube d'absorption constitué par un cylindre en silice de 6<sup>cm</sup> de longueur, fermé par des glaces planes de silice soudées, et contenant de l'anhydride sélénieux introduit dans le vide par distillation. Ce tube est chauffé progressivement dans un four électrique et le spectre d'absorption de la vapeur est photographié soit avec un spectrographe en quartz (dispersion 7 angströms par millimètre vers  $\lambda$  2700), soit avec un spectrographe en verre (dispersion 4 angströms par millimètre vers  $\lambda$  4000).

L'absorption commence à se manifester vers 200° par l'apparition, dans l'ultraviolet, d'un spectre résolu en bandes, dont beaucoup sont à tête assez nette et dégradées vers le rouge. Le maximum d'absorption se trouve au voisinage de 2700 angströms (région 1), mais dès 200° l'absorption s'étend sur une largeur de 200 à 300 angströms. Si l'on élève lentement la température, l'absorption croît très vite, et il apparaît progressivement de nouvelles bandes de plus en plus éloignées du maximum vers le rouge et vers le violet. En même temps l'absorption au centre de la région 1 tend à devenir totale et prend l'apparence d'une absorption continue : la structure en bandes n'apparaît plus que sur les bords. Vers 250° par exemple, la région d'absorption 1 s'étend de 2400 à 3200 angströms environ.

II. Ce phénomène se poursuit aux températures plus élevées, mais vers 290° apparaît une nouvelle région d'absorption (région 2), d'abord

---

<sup>(1)</sup> G. N. ANTONOFF et E. J. EVANS, *Astrophys. Journ.*, 34, 1911, p. 277.

<sup>(2)</sup> S. F. EVANS, *Nature*, 125, 1930, p. 528.

assez faible et résolue en bandes comme la première, avec son centre vers 4000 angströms. Ces bandes sont celles qui avaient déjà été signalées par Antonoff et Evans; elles sont plus diffuses que celles de la région 1, mais quelques-unes d'entre elles présentent cependant des têtes visibles et sont dégradées vers le rouge, comme l'avait signalé S. F. Evans. Quand on continue à élever la température, les bandes de la région 2 se développent et s'étendent comme le faisaient celles de la région 1. Vers 315°, par exemple, elles vont de 3700 à 4300 angströms, tandis qu'à cette même température la région d'absorption ultraviolette s'arrête à 3300 angströms. A ce moment, dans cette dernière région, la structure en bandes n'est plus visible que vers l'extrémité de grande longueur d'onde; aux longueurs d'onde plus faibles l'absorption est devenue totale et l'on retrouve sensiblement l'aspect général signalé autrefois par Evans.

Vers 360° le centre de la région 2 présente à son tour une absorption d'apparence continue. Les bandes ne sont plus visibles que sur les bords, vers 3500 et 4400 angströms. Enfin vers 430° les deux régions d'absorption se rejoignent et les deux systèmes de bandes qui leur correspondent se se superposent et viennent se mélanger vers 3400 angströms.

Cette étude qualitative prouve que, dans la région spectrale facilement accessible, la vapeur d'anhydride sélénieux présente deux domaines d'absorption bien distincts, dont chacun est résoluble en bandes, et dont les centres se trouvent vers les longueurs d'onde 2700 et 4000 angströms; de plus le premier apparaît bien avant le second. Il est extrêmement vraisemblable qu'il doit exister un troisième domaine d'absorption dans la région de Schumann.

III. L'étude quantitative de ces deux régions d'absorption est rendue difficile, surtout dans la région 2, par la diffusion des bandes, et par le fait que beaucoup d'entre elles, même dans la région 1, possèdent des têtes multiples ou sont même décomposées en cannelures assez serrées. Nous nous contenterons de signaler pour l'instant que, dans la région 1, les mesures permettent de mettre en évidence deux périodicités principales, correspondant respectivement à 250 et à 650  $\text{cm}^{-1}$  environ; la première paraît appartenir à un niveau électronique excité, la seconde probablement à l'état normal de la molécule. Dans la région 2 la seule périodicité immédiatement visible est de 200  $\text{cm}^{-1}$ . Il semble donc que les deux systèmes de bandes soient nettement distincts et ne possèdent au plus qu'un seul niveau électronique commun. Cette étude quantitative ne pourra être poursuivie qu'avec une plus forte dispersion.



PHYSIQUE. — *Sur une nouvelle méthode de focalisation dans la spectrographie des rayons X.* Note <sup>(1)</sup> de M. V. RUNZL, transmise par M. Maurice de Broglie.

Au cours de ces dernières années Johann <sup>(2)</sup> et M<sup>lle</sup> Cauchois <sup>(3)</sup> ont élaboré d'après une idée de R. Darbord <sup>(4)</sup> des méthodes spectroscopiques permettant d'atteindre une grande luminosité par focalisation du rayonnement au moyen d'un cristal courbé cylindriquement. Ces méthodes ont été étudiées avec soin et employées avec succès par l'école de Siegbahn.

Dans cette Note je veux montrer qu'on peut élever la luminosité de la méthode de Bragg-de Broglie en focalisant le rayonnement, par un autre principe que celui des méthodes mentionnées ci-dessus. En effet on peut montrer que, si la surface de réflexion du cristal courbé forme une portion de surface cylindrique dont l'axe passe par la source du rayonnement, les rayons sortant d'une source ponctiforme et, tombant sur la surface courbée du réseau cristallin sous l'angle  $\varphi$ , sont concentrés de nouveau en un seul point après la réflexion.

Cette représentation ponctiforme d'une source ponctiforme a été signalée par Gouy <sup>(5)</sup>, et fut employée par v. Hamos <sup>(6)</sup> pour un nouveau type de spectrographe.

J'ai combiné ce principe de focalisation du rayonnement avec la condition réalisée par Bragg et de Broglie où la source et le film doivent être sur une circonférence focale. Dans la méthode de concentration du rayonnement à l'aide d'un cristal courbé on obtient une image réelle nette de la source à une distance du cristal équivalente à celle de la source et du cristal. C'est pourquoi nous pouvons combiner les deux méthodes précitées. On y parvient en plaçant la surface cylindrique de révolution et réfléchissante du cristal courbé de façon qu'elle touche l'axe vertical de la circonférence sur laquelle se trouvent la fente et le film. En même temps l'axe de la surface cylindrique du cristal doit être perpendiculaire à l'axe vertical

---

<sup>(1)</sup> Séance du 30 septembre 1935.

<sup>(2)</sup> H. JOHANN, *Zeits. f. Phys.*, 69, 1931, p. 185.

<sup>(3)</sup> Y. CAUCHOIS, *Journ. d. Phys.*, 7, 1932, p. 320.

<sup>(4)</sup> R. DARBORD, *Journ. d. Phys.*, 3, 1922, p. 218.

<sup>(5)</sup> M. GOUY, *Ann. d. Phys.*, 5, 1916, p. 241.

<sup>(6)</sup> L. v. HAMOS, *Ann. d. Phys.*, 17, 1933, p. 716; 19, 1934, p. 252.

mentionné et passer par la source. Le rayon de courbure est donc

$$\rho = r \sin \varphi.$$

où  $r$  est le rayon du cercle du film. L'image réelle restant assez nette même si la fente se trouve hors de l'axe de la courbure du cristal (et la condition de Bragg étant remplie), on peut réaliser dans certaines régions la rotation du cristal comme dans la méthode originale Bragg-de Broglie. Le rayonnement sortant de la fente par cet arrangement se trouve concentré et la luminosité est largement accrue.

Le rayon de courbure de la surface réfléchissante du cristal courbé varie suivant la longueur d'onde du rayonnement, puisque l'on doit avoir

$$\rho = r \frac{n\lambda}{2d}.$$

Il n'est pas nécessaire de faire varier ce rayon de courbure d'une façon continue, parce que la fente est représentée très nettement pour un certain rayon  $\rho$  de courbure, dans un domaine de longueurs d'ondes assez étendu, au voisinage de celle pour laquelle  $\rho$  est calculé.

Pour cette méthode j'ai utilisé un spectrographe à vide du type de Siegbahn [constante du spectrographe  $r = 130^{\text{mm}}$ ], mais avec cette différence que le cristal était courbé suivant une surface cylindrique. La table du cristal était disposée dans un cadre ajusté sur la table du spectrographe de façon à remplir les conditions précédentes.

Étant donné que le spectrographe est le même que pour un cristal plan, le réglage se fait très simplement et la netteté des lignes se conserve dans un domaine assez large. J'ai obtenu, par exemple, pour une largeur du cristal d'environ  $12^{\text{mm}}$  sur  $60^{\text{mm}}$ , toutes les lignes de la série K, observées récemment par V. Kunzl, représentées très nettement pour

$$\text{Al}[\text{gypse } \rho = 71^{\text{mm}}], \quad \text{Mg}[\text{gypse } \rho = 85^{\text{mm}}], \quad \text{et} \quad \text{Na}[\text{gypse } \rho = 101^{\text{mm}}].$$

Ici je ne veux citer que les résultats obtenus dans l'étude de l'absorption par un écran, avec un tube ionique (1). Au cours d'une étude dans la série M de Ta, j'ai obtenu les valeurs jusqu'à présent non mesurées de  $M_{\text{IV}}$  et  $M_{\text{V}}$  pour l'oxyde de tantale. Ces valeurs, mesurées par rapport à  $M_{\alpha}$  du platine, sont les suivantes :

---

(1) V. DOLEJŠEK et V. KUNZL, *Zs. f. Phys.*, **74**, 1932, p. 565.



	$\lambda \lambda, \mu$	$\left(\frac{\nu}{R}\right)$	$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{calc.}}$	$\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{mes.}}$	$-\left(\frac{\nu}{R}\right)_{\text{calc.}}$
$M_{IV}$ .....	6764	134,8	132,4		2,4
$M_V$ .....	6991	130,3	128,1		2,2

Les deux discontinuités d'absorption apparaissent comme des lignes blanches. Entre les valeurs mesurées et calculées subsistent certaines différences <sup>(1)</sup> en accord avec celles déjà trouvées pour W et les éléments supérieurs pour lesquels les discontinuités M d'absorption ont été déjà mesurées.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Absence d'émission « gamma » notable lors des chocs de neutrons rapides sur les protons.* Note de M<sup>me</sup> **THÉRÈSE GRIVET-MEYER**, présentée par M. Jean Perrin.

1. Lea <sup>(2)</sup> avait signalé que les neutrons rapides agissent sur l'hydrogène avec émission de rayonnement  $\gamma$  hétérogène de 2 à 4 millions de volts électrons. Le proton capturerait le neutron pour donner un deuton :  $H_1^1 + n \rightarrow H_1^2 + \gamma$ . Le quantum émis aurait l'énergie de formation du deuton (2 MV<sub>e</sub>) augmentée de la moitié de l'énergie cinétique du neutron. Une collision sur quatre donnerait lieu à ce processus générateur de  $\gamma$ . Les expériences ont été faites avec une chambre d'ionisation à haute pression.

Cette hypothèse soulève plusieurs difficultés : *a*, la répartition spatiale et la courbure des trajectoires après le choc observées à la chambre Wilson ne peuvent se rapporter à un deuton <sup>(3)</sup>; *b*, la probabilité calculée de l'émission est très petite, inférieure à 1/1000<sup>e</sup> <sup>(4)</sup>; *c*, le phénomène inverse a été observé <sup>(5)</sup> et donne, par discussion thermodynamique, une probabilité certainement très petite.

Récemment Lea <sup>(6)</sup> a repris quelques expériences sans donner de conclusion définitive.

2. J'ai employé comme moyen d'investigation deux compteurs de Geiger à coque d'aluminium (2/10<sup>e</sup> mm d'épaisseur) qui fonctionnent en

<sup>(1)</sup> M. SIEGBAHN, *Zs. f. Phys.*, 67, 1931, p. 567.

<sup>(2)</sup> *Nature*, 133, 1934, p. 24.

<sup>(3)</sup> AUGER, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 365.

<sup>(4)</sup> MASSEY et MOHR, *Nature*, 133, 1934, p. 211.

<sup>(5)</sup> CHADWICK et GOLDHABER, *Nature*, 134, 1934, p. 237.

<sup>(6)</sup> *Proc. Roy. Soc.*, 150, 1935, p. 653.

coïncidence selon le dispositif classique de Rossi. Leur bon fonctionnement a été vérifié en mesurant l'absorption du rayonnement  $\gamma$  d'une source de thorium par des épaisseurs croissantes de plomb interposées entre la source et les compteurs; pour chaque épaisseur, les mesures ont duré au minimum 2 heures, les points se répartissent bien sur une hyperbole avec des erreurs inférieures à 10 pour 100. L'hyperbole donne les valeurs caractéristiques connues. Nous avons employé le dispositif suivant: les compteurs sont parallèles et accolés, la source est placée dans le plan médian à une distance fixe (une dizaine de centimètres) des compteurs. Aucun rayon venant directement de la source ne peut traverser simultanément les deux compteurs. La source est constituée par un petit tube contenant du polonium et du glucinium, elle émet donc des neutrons, des rayons  $\gamma$  très durs et des électrons; son intensité est d'une quarantaine de millicuries, elle nous a été obligeamment prêtée par M. F. Joliot.

Lorsque la source est nue, le nombre de coïncidences dues seulement à ce rayonnement (en déduisant du nombre observé les coïncidences forfeutes et cosmiques) est 7,2 par minute. En disposant de chaque côté des compteurs, dans leur plan, deux gros blocs de paraffine, le nombre de coïncidences ne change pas. Mais, si l'on place le tube Po + Be dans un épais cylindre de paraffine, le nombre de coïncidences augmente (11,1). Cette différence est-elle due à l'action des neutrons sur la paraffine ou sur l'aluminium des compteurs? En effet, les neutrons provoquent une radioactivité de l'aluminium <sup>(1)</sup> fortement augmentée si les neutrons sont préalablement ralentis par une substance hydrogénée <sup>(2)</sup>, cette amplification de la radioactivité augmente le nombre des coïncidences.

3. J'ai interposé entre la source et les compteurs un écran de borax. Il absorbe beaucoup les neutrons lents car une faible quantité de bore est très active à ce point de vue et il est sans action sur les rayons pénétrants qui pourraient être émis par la paraffine. On constate qu'en présence de borax, le nombre de coïncidences est sensiblement le même quand la source est nue ou englobée dans la paraffine. Les coïncidences supplémentaires produites par la présence de paraffine dans l'expérience précédente étaient donc dues à l'action des neutrons sur l'aluminium. Il semble bien qu'une interprétation analogue soit valable pour les expériences de Lea.

---

<sup>(1)</sup> FERMI, AMALDI, d'AGOSTINO, RASETTI et SEGRE, *Proc. Roy. Soc.*, 146, 1934, p. 482.

<sup>(2)</sup> AMALDI, d'AGOSTINO, FERMI, PONTECORVO, RASETTI et SEGRE, *Proc. Roy. Soc.*, 149, 1935, p. 522.



*Nombre des coïncidences.*

## Exemple d'une série.

Minutes.	Source nue.		Source englobée dans paraffine.	
	Sans écran.	Écran borax.	Sans écran.	Écran borax.
9.....	39	52	58	49
15.....	96	115	204	107
12.....	106	89	136	84
12.....	78	86	148	87
11.....	125	110	142	101
Moyenne par min. pour la série.	7,5	7,5	11,7	6,1
Moyenne générale.....	7,2	7,2	11,1	6,2

Nous voyons qu'en présence de borax, le nombre de coïncidences est, au contraire, un peu plus grand dans le cas où la source est nue. On peut penser que la paraffine ralentit les neutrons, le bore les absorbe alors presque tous (il absorbe environ 1000 fois plus les neutrons lents que les rapides) et l'effet des neutrons sur l'aluminium devient très faible. Si la source est nue, les neutrons rapides ne sont pas arrêtés par le bore et ils activent l'aluminium des compteurs.

Nous constatons donc que l'augmentation du nombre des coïncidences provoquée par la présence d'hydrogène disparaît si l'on interpose un écran contenant du bore; s'il y a un rayonnement  $\gamma$ , il est assez peu intense et d'un quantum assez faible pour être masqué par l'action des neutrons sur l'aluminium.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination cryoscopique de l'hydratation globale des ions du nitrate de sodium.* Note de M. F. BOURION et de M<sup>lle</sup> O. HUN, présentée par M. Georges Urbain.

Ce travail présente un intérêt particulier, parce qu'il permettra vraisemblablement de fixer l'hydratation individuelle des ions. Comme les recherches précédentes de nature analogue, nous avons fait cette détermination en choisissant la constante cryoscopique  $k'$  de manière que la constante d'équilibre

$$K_3 = \frac{c^3}{c'} = \frac{3C^2(330\Delta - ak')^3}{4a^2k'^2(3ak' - 330\Delta)},$$

entre molécules simples et triples de résorcine, dans les solutions de nitrate

de sodium, possède la même valeur <sup>(1)</sup>  $K_3 = 3,500$  que dans l'eau. Les lettres ont la signification donnée antérieurement. On a étudié les solutions de  $\text{NO}^3\text{Na}$  1,00 M et 0,5 M :

Concentration.	$\text{NO}^3\text{Na}$ 1,00 M ( $k' = 22,22$ ).		$\text{NO}^3\text{Na}$ 0,5 M ( $k' = 20,47$ ).	
	$\Delta$ .	$K_3$ .	$\Delta$ .	$K_3$ .
0,250.....	0,539	1,096	0,496	1,396
0,375.....	0,802	1,832	0,730	1,909
0,500.....	1,057	2,405	0,952	2,191
0,625.....	1,296	2,625	1,178	2,668
0,750.....	1,532	2,860	1,389	2,830
0,875.....	1,7685	3,121	1,5975	2,986
1,000.....	1,995	3,235	1,807	3,177
1,125.....	2,2205	3,340	2,012	3,291
1,250.....	2,441	3,380	2,2165	3,393
1,375.....	2,665	3,455	2,423	3,505
1,500.....	2,888	3,502	2,6225	3,518
1,625.....	3,110	3,524	2,825	3,548
1,750.....	3,3355	3,555	3,025	3,535
1,875.....	3,5585	3,546	3,2285	3,535
2,000.....	3,7875	3,560	3,428	3,482
2,125.....	4,0205	3,549	3,637	3,485
2,250.....	4,252	3,543	3,856	3,537
2,375.....	4,4885	3,564	4,071	3,530
2,500.....	4,730	3,551	4,297	3,570
2,625.....	4,931	—	4,522	3,572
2,750.....	5,232	—	4,743	3,518
2,875.....	—	—	4,9755	3,507
3,000.....	—	—	5,209	3,472
3,125.....	—	—	5,4525	3,463
3,250.....	—	—	5,7025	3,454

On voit que, si  $k' = 22,22$ ,  $K_3$  moyen est 3,5149 lorsque la concentration en résorcine varie de 1,125 à 2,750 pour les solutions de  $\text{NO}^3\text{Na}$  1,00 M et que pour  $k' = 20,47$   $K_3$  moyen est 5,073 lorsque la concentration en résorcine varie de 1,250 à 3,250 pour les solutions de  $\text{NO}^3\text{Na}$  0,5 M.

On calcule aisément par extrapolation que  $K_3 = 3,500$  pour  $k' = 22,2310$  à partir des valeurs de  $K_3$  correspondant à  $k' = 22,20$  et  $k' = 22,22$  pour

<sup>(1)</sup> F. BOURION, G. ROUYER et M<sup>lle</sup> O. HUN, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1015; F. BOURION et E. ROUYER, *Comptes rendus*, 196, 1933, p. 1111; 200, 1935, p. 65; F. BOURION et M<sup>lle</sup> O. HUN, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 740.



les solutions de  $\text{NO}^3\text{Na}$  1,00M et pour  $k' = 20,4753$  avec  $k' = 20,47$  et  $k' = 20,5$  pour les solutions de  $\text{NO}^3\text{Na}$  0,5M.

*Calcul de l'hydratation des ions.* — 1°  $\text{NO}^3\text{Na}$  1,00M. Le pour-cent  $x$  de l'eau présente dans la solution fixée sur le nitrate de sodium est

$$x = \frac{100(22,2310 - 18,4)}{22,2310} = 17,234.$$

La masse d'eau par 1000<sup>g</sup> de solution étant 971<sup>g</sup>,5, la masse de nitrate de sodium par 100<sup>g</sup> d'eau est 8<sup>g</sup>,7494, d'où l'on déduit que le nombre de molécules d'eau fixé sur 1<sup>mol</sup> de nitrate de sodium est

$$\frac{17,234 \times 85}{8,7494 \times 18} = 9,30.$$

L'hydrate correspondant aux solutions de  $\text{NO}^3\text{Na}$  1,00M est donc



Si nous admettons que l'hydratation des ions nitriques est nulle, comme l'ont fait Manchot (1) et ses collaborateurs, ce degré d'hydratation serait aussi celui des ions sodium en solution 1,00M et ce résultat permettrait de calculer de proche en proche l'hydratation absolue de tous les ions intervenant dans les sels que nous avons étudiés jusqu'ici.

2°  $\text{NO}^3\text{Na}$  0,5M. De la même manière, on trouve que les solutions de  $\text{NO}^3\text{Na}$  0,5M correspondent à l'hydrate  $\text{NO}^3\text{Na} \cdot 11,1 \text{H}^2\text{O}$  un peu plus élevé que pour les solutions 1,00M. Ce serait aussi le degré d'hydratation des ions  $\text{Na}^+$  à la concentration 0,5M.

CHIMIE PHYSIQUE MINÉRALE. — *Sur les conditions de formation du chlorure de manganèse trivalent dans des solutions chlorhydriques et sur sa décomposition en présence de catalyseurs complexes.* Note (2) de M. M. **BOBTELSKY** et M<sup>lle</sup> **R. COHEN**, présentée par M. G. Urbain.

L'oxydation du manganèse bivalent en manganèse trivalent peut être à température ambiante, effectuée en solution aqueuse et chlorhydrique l'aide de plusieurs agents oxydants. Les oxydants solubles ordinaires peuvent, à cet égard, être divisés en trois groupes. Les ions permanganique, chromique et chlorique oxydent plus ou moins vite en solutions chlorhydriques de toutes concentrations.  $\text{H}^2\text{O}^2$ ,  $\text{HNO}^2$ ,  $\text{HNO}^3$  et  $\text{H}^2\text{S}^{+4}$

(1) MANCHOT, JAHRSTORFER et ZEPER, *Z. anorg. Chem.*, 141, 1924, p. 38-81.

(2) Séance du 30 septembre 1935.

passent qu'en solutions chlorhydriques de concentrations supérieures à  $10^{-2}$ . Enfin la plupart des autres oxydants solubles n'interviennent pas dans l'oxydation  $Mn^{++} \rightarrow Mn^{+++}$ .

On peut obtenir des quantités bien définies de chlorure manganique en dissolvant des sels manganoux ( $MnCl^2$  ou  $MnSO^4$ ) dans de l'acide chlorhydrique, et en traitant la solution obtenue avec une quantité connue de permanganate de potassium. Une partie du permanganate oxyde également l'acide chlorhydrique. La stabilité de  $MnCl^3$  croît avec la concentration en acide chlorhydrique; il est probable qu'il s'agit alors d'un complexe anionique.

Mais que, à la température ordinaire, le chlorure manganique en solution chlorhydrique se décompose avec une vitesse à peine mesurable, l'on peut, à l'aide d'un catalyseur de nature déterminée, provoquer une décomposition quantitative de ce corps dans l'espace de quelques minutes, même à  $15^\circ C$ . En étudiant de près les divers corps quant à leur activité catalytique, nous avons pu constater que les solutions même concentrées de sels de  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Mo(VI)$ ,  $V(V)$ ,  $Ti(III)$ ,  $Hg(II)$ ,  $Au(III)$  et  $I(VI)$  sont pratiquement inactives. Très actives sont par contre les solutions de sels d' $Ag(I)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Cu(II)$  et  $Pt(IV)$ . *L'on sait qu'ils se trouvent en solution sous forme d'ions chloro qui, à la dilution, se scindent en réception du  $Pt(IV)$ ] en leurs constituants.* L'ordre de l'activité catalytique, aux mêmes concentrations molaires, est la suivante :



En présence de l' $Ag(I)$ , la décomposition suit une loi monomoléculaire, en présence du  $Pb(II)$  par contre une loi catalytique :  $K = x/t$ .

Les essais faits à  $15^\circ C$ . donneront un aperçu plus détaillé de la décomposition du chlorure manganique. Pour la préparation du  $MnCl^3$  on mélangeait, à  $15^\circ C$ ., les solutions suivantes :  $3^{cm^3} MnSO^4 4n + 10^{cm^3} HCl (d=1,19) + 2^{cm^3} H^2O + 5^{cm^3} KMnO^4 1,5n$ . Après réduction, et après avoir chassé le  $Cl^2$ , on ajoutait  $20^{cm^3}$  de catalyseur + acide chlorhydrique, puis on suivait en fonction du temps la vitesse de libération du chlore à l'aide d'un courant constant d'acide carbonique. La composition de la solution additive était :

Essai 1.....	$20^{cm^3} H^2O$	
Essai 2.....	$19^{cm^3}$ ou $9^{cm^3} HCl (d=1,19) + 1^{cm^3} H^2O$	
Essai 3.....	$19^{cm^3} HCl$	$+ 1^{cm^3} CuCl^2 4n$
Essai 4.....	$9^{cm^3} HCl$	$+ 1^{cm^3} Ag^2SO^4 0,01n$
Essai 5.....	$19^{cm^3} H^2O$	$+ 1^{cm^3} CuCl^2 4n$
Essai 6.....	$9^{cm^3} H^2O$	$+ 1^{cm^3} Ag^2SO^4 0,01n$

Les résultats sont donnés par le Tableau I. La quantité totale de chlore à libérer est de  $36 \text{ cm}^3 n/10$ .

Quoique une augmentation de la concentration d'acide chlorhydrique stabilise le chlorure manganique, la même addition a, en présence de  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  et  $\text{Pt(IV)}$ , pour effet d'augmenter fortement la vitesse de décomposition du chlorure manganique.

Le coefficient de température de la décomposition du chlorure manganique varie avec les catalyseurs. En général il diminue avec l'augmentation de la concentration d' $\text{HCl}$ . Le coefficient de température de l' $\text{Ag(I)}$  est insensible à l'acide chlorhydrique et diffère peu de l'unité.

TABLEAU I.

N <sup>o</sup> .....	1.			2.		3.				
t (min.).....	25	60	85	25	54	4	8	15		
cm <sup>3</sup> Cl <sup>2</sup> (n/10).....	1,4	2,4	3,2	1,1	2,1	9,7	21,2	31,7		
N <sup>o</sup> .....	4.			5.				6.		
t (min.).....	3	8	15	10	20	30	40	3	6	12
cm <sup>3</sup> Cl <sup>2</sup> (n/10).....	3,6	12,3	19,2	3	6	8,7	12,1	13,9	23,9	30,9

PHYSICOCHEMIE. — *Nitration de la cellulose par l'anhydride azotique.*

Note de MM. **RENÉ DALMON**, **JEAN CHÉDIN** et **LOUIS BRISSAUD**,  
présentée par M. Charles Fabry.

L'étude par l'absorption ultraviolette et l'effet Raman nous a montré que dans les mélanges sulfonitriques ( $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,  $\text{NO}^3\text{H}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$ ) à faible teneur en eau, une partie ou même la totalité de l'acide nitrique se trouve déshydratée à l'état de  $\text{N}^2\text{O}^5$ . Ces mélanges contiennent donc des proportions, variables selon leur composition, des espèces moléculaires suivantes :  $\text{SO}^4\text{H}^2$  plus ou moins hydraté,  $\text{NO}^2 - \text{OH}$ ,  $\text{N}^2\text{O}^5$ .

L'effet Raman indique également la présence de  $\text{N}^2\text{O}^5$  dans d'autres bains nitrants : solutions de  $\text{P}^2\text{O}^5$  (anhydride phosphorique) dans l'acide nitrique absolu, et dans l'acide nitrique absolu lui-même, où les caractéristiques spectrales de  $\text{N}^2\text{O}^5$  sont faibles mais certaines.

Il est donc naturel de rechercher l'activité nitrante de l'anhydride azotique. Divers auteurs ont constaté que l'addition de  $\text{N}^2\text{O}^5$  à l'acide nitrique augmente le taux d'azote; mais il est difficile dans ce cas de séparer l'action de  $\text{N}^2\text{O}^5$  lui-même. C'est pourquoi nous avons fait une nitration de cellulose par  $\text{N}^2\text{O}^5$  dissous dans un corps neutre, le tétrachlorure de



carbone. A ce sujet, une remarque importante s'impose : le spectre Raman de  $N^2O^5$  n'est pas le même quand on dissout ce corps dans les acides minéraux  $NO^3H$ ,  $SO^4H^2$ , ou dans les solvants organiques  $CCl^4$ ,  $CHCl^3$ . Les formes moléculaires de cet anhydride ne sont donc pas les mêmes dans ces deux types de solvants.

Ce qui suit concerne le pouvoir nitrant de  $N^2O^5$  en solution organique.

Cellulose : ramie dégommée et blanchie à la soude, sèche. Poids : 2<sup>g</sup>,5.

Bain : 45<sup>g</sup> de  $N^2O^5$  dans 105<sup>g</sup> de  $CCl^4$ .

La nitration a été faite dans un flacon en verre recouvert extérieurement d'un vernis noir, plongé dans un bain d'eau maintenue à 13° environ. Durée de contact : 6 heures. A la fin de l'opération, la fibre est jetée sur un filtre, rincée avec  $CCl^4$ , puis lavée à l'eau. Le bain résiduaire n'a que peu jauni. La fibre est partagée en deux fractions.

La première fraction est lavée à l'eau froide pendant 24 heures, puis 1 heure à l'eau bouillante, enfin lavée à l'eau ordinaire et séchée sous vide.

Poids = 2<sup>g</sup>, 2. Taux de NO = 222,3 — 222,0, soit 13,88 pour 100 N.

La seconde fraction (2<sup>g</sup>, 1) après stabilisation de 30 heures, à l'eau bouillante, donne :

Taux de NO = 226,3 — 226,3, soit 14,14 pour 100 N.

*Stabilité* : Épreuve à 135° sur 0<sup>g</sup>, 5.

Échantillon non stabilisé : rouge franc en 29 minutes. Après 60 minutes, pas de vapeurs nitreuses.

Échantillon stabilisé : rouge franc en 32 minutes. Pas d'émission de vapeurs nitreuses après 1 heure d'épreuve.

*Rendement* : 176 pour 100 du poids de la cellulose initiale.

$N^2O^5$  en solution organique est donc capable de nitrer la cellulose au maximum avec un rendement très bon.

PHYSICOCHEMIE. — *Les spectres d'absorption des solutions colloïdales métalliques et organiques et l'absorption des pellicules métalliques.* Note de M. ADOLFO-T. WILLIAMS, présentée par M. Charles Fabry.

La détermination des courbes d'absorption de plusieurs solutions colloïdales mécaniques et organiques nous a permis d'établir un certain nombre

de conclusions. Une partie de ces résultats a été déjà publiée (1) et cette Note les résume et les complète.

On a observé les solutions colloïdales de Ag, Au et Pt, préparées par des méthodes physiques et chimiques. Les maxima d'absorption, dans le spectre visible, dépendent de la couleur des solutions et sont d'accord, en général, avec la théorie de Mie-Gans (2).

Dans toutes les solutions de colloïdes métalliques on trouve une bande d'absorption dans l'ultraviolet qui est indépendante de la méthode de préparation du colloïde et qui paraît, aussi, ne pas dépendre de la nature de ce dernier, quoiqu'il soit possible qu'elle dépende du pouvoir de réflexion du métal employé.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus pour les spectres d'absorption des solutions des différents colloïdes métalliques. Les valeurs de  $\alpha$  ont été calculées par la formule  $\text{Log } I/I_0 = \alpha cd$ , où  $d$  est l'épaisseur en centimètres et  $c$  la concentration en grammes par litre.

Colloïde (3).	Couleur.	Maximum d'absorption.		Maximum d'absorption.		Position de la bande ultraviolette pour	
		$\lambda$ .	$\alpha$ .	$\lambda$ .	$\alpha$ .	$\lambda$ .	$\alpha$ .
Ag(B).....	Jaune	4120	25,0	3220	10,8	2820	25,0
Ag(M).....	Jaune	4120	30,7	3220	17,0	2490	47,0
Au(B).....	Violet	—	—	—	—	2300	20,0
Au(Q).....	Rouge	5300	15,0	4200	8,1	2400	17,5
Au(Q).....	Indigo	5550	10,0	4300	6,9	2300	17,5
Pt(S).....	Jaune	4050	47,0	3140	7,0	2250	43,3
Pt(Q).....	Noir-gris	—	—	—	—	2272	47,0

La position de la bande d'absorption que présentent les colloïdes métalliques, dans le spectre visible, est en général d'accord (mais non d'une manière stricte) avec le tableau d'Ostwald (4).

On a déterminé le spectre d'absorption de la gomme-gutte, à l'état de solution vraie et à l'état de solution colloïdale. On peut admettre, comme résultat des observations réalisées, que la structure des spectres d'absor-

(1) *Journal de Chimie physique*, 29, 1932, p. 117.

(2) MIE, *Annalen der Physik*, 23, 1908, p. 377; GANS, *Annalen der Physik*, 37, 1912, p. 881 et *Physikalische Zeitschrift*, 13, 1912, p. 1185.

(3) B signifie : colloïde Bredig; M, colloïde Merck; Q, colloïde chimique; S, colloïde Svedberg.

(4) BURTON, *The Physical Properties of Colloïdal Solutions*, p. 97.

ption des matières organiques, en solution colloïdale, est très semblable à celle de la solution vraie. La solution colloïdale ne change pas, de façon notable, la forme de la courbe; c'est seulement la valeur du coefficient d'absorption qui augmente, à cause de la perte de lumière par diffusion latérale, ainsi que l'affirme Gans, quoique ce facteur n'ait pas l'influence prédominante que lui attribue cet auteur.

Il serait intéressant, pour les pellicules métalliques, d'étudier les points suivants : *a*, si les courbes d'absorption des pellicules métalliques sont toujours identiques aux courbes d'absorption des solutions colloïdales métalliques, comme c'est le cas pour Ag, afin de vérifier si la théorie de Mie est applicable à toutes les solutions colloïdales métalliques et aussi aux solutions colloïdales des matières organiques ; *b*, s'il existe une correspondance entre les caractéristiques de l'émission des pellicules métalliques et leur absorption comme il arrive pour Ag (<sup>1</sup>).

La théorie Mie-Gans doit être soumise au contrôle de l'expérience, dans la région des courtes longueurs d'onde.

Il conviendrait de continuer l'étude des spectres d'absorption des solutions colloïdales, afin de savoir si elles possèdent les mêmes caractéristiques que nous avons trouvées pour les solutions examinées.

Il est possible que l'étude du phénomène de Raman dans les solutions colloïdales fournisse des faits intéressants, surtout pour le cas des matières organiques.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le spectre Raman de l'eau lourde liquide.*

Note de MM. **EDMOND BAUER** et **MICHEL MAGAT** présentée par M. Paul Langevin.

Le spectre Raman de l'eau lourde n'avait été étudié jusqu'à ces derniers temps que par Wood (<sup>2</sup>), Rank, Larsen et Bordner (<sup>3</sup>) avec les résultats suivants : une bande unique à  $2517\text{ cm}^{-1}$  dans le liquide et  $2666\text{ cm}^{-1}$  dans la vapeur. On connaissait en outre les fréquences d'absorption infrarouge de la vapeur  $1185$  et  $2775\text{ cm}^{-1}$  (<sup>4</sup>).

---

(<sup>1</sup>) *Nature*, **130**, 1932, p. 963.

(<sup>2</sup>) *Wood*, *Phys. Rev.*, **45**, 1934, p. 392.

(<sup>3</sup>) *RANK, LARSEN et BORDNER*, *Journ. Chem. phys.*, **2**, 1934, p. 464.

(<sup>4</sup>) *CLUSIUS et BARTOLOMÉ*, *Naturw.*, **22**, 1934, p. 420.



Depuis quelques mois, les publications sur ce sujet se sont multipliées. Tout d'abord, nous avons donné en avril 1935, un premier résultat de nos expériences <sup>(1)</sup> : la bande appelée 2517 est double, avec les composantes 2389 et 2509  $\text{cm}^{-1}$ . Cartwright <sup>(2)</sup>, par des mesures dans l'infrarouge extrême, a trouvé une bande d'absorption dont la fréquence, 175  $\text{cm}^{-1}$ , est la même dans  $\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{D}^2\text{O}$ . Tout récemment, Ananthakrishnan <sup>(3)</sup> a obtenu, dans l'eau lourde liquide, les fréquences Raman 178, 1231, 2366, 2500, 2646  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre d'absorption infrarouge de l'eau liquide n'a pas encore été débrouillé nettement.

Nous nous sommes servis dans nos expériences des méthodes que nous utilisons depuis quelques années pour l'eau ordinaire et ses solutions : spectrographe Bouty-Cojean (f : 4,5), raie excitatrice 4358 Å, lampe à mercure (6 A, 170 V), placée sur une des focales d'un cylindre elliptique chromé, dont le tube occupe l'autre focale. Ce dernier (longueur 11  $\text{cm}$ ) contient 20  $\text{cm}^3$  d'eau lourde  $\text{D}^2\text{O}$  à 98,4 pour 100; température environ 18°. Un filtre de bleu Victoria B isole dans le spectre la raie excitatrice et supprime une grande partie du fond continu de la lampe. Quelques clichés ont été faits sans filtre. L'eau lourde a été distillée plusieurs fois sous le vide dans le tube même qui a servi aux expériences. La fente du spectrographe était fine (6 et 15  $\mu$ ); temps de pose 200 heures.

Nos résultats, comparés à ceux que donne l'eau ordinaire, se trouvent dans le tableau suivant :

$\text{D}^2\text{O}$ : $\text{cm}^{-1}$ .....	170	350	$\sim 500$	1207	2389	2509
Int.....	f	f	ff	m	F	FF
$\text{H}^2\text{O}$ : $\text{cm}^{-1}$ .....	176	500	700	1659	3221	3435
Int.....	f	f	f	m	F	FF

Toutes les bandes sont plus ramassées que dans l'eau ordinaire, le dédoublement 2509-2389 est particulièrement net.

L'existence des trois bandes 172, 350 et 500 est indubitable, mais la mesure de leurs longueurs d'onde au comparateur est moins sûre car elles sont très floues et faibles. Ce sont certainement des bandes d'association intermoléculaire <sup>(4)</sup>.

*Discussion.* — I. Deux faits importants ressortent de ce tableau :

<sup>(1)</sup> *Bull. de la Soc. de Physique*, 60, 1935, p. 65 S.

<sup>(2)</sup> C. H. CARTWRIGHT, *Nature*, 135, 1935, p. 872; 136, 1935, p. 181.

<sup>(3)</sup> ANANTHAKRISHNAN, *Nature*, 136, 5 octobre 1935, p. 551.

<sup>(4)</sup> MAGAT, *Journal de Physique*, 5, 1934, p. 347.

1° en accord avec les résultats de Cartwright, la fréquence 170-176 est à peu près la même dans  $\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{D}^2\text{O}$ ;

2° au contraire, les bandes 350-500 et 500-700 sont nettement déplacées vers les faibles fréquences dans l'eau lourde.

Il en résulte que, conformément aux prévisions de l'un de nous (MAGAT, *loc. cit.*), la première apparaît comme une bande de vibration : les centres de gravité des molécules oscillent les uns par rapport aux autres sans changement des orientations. En effet, pour de tels mouvements, la variation de masse totale due au remplacement des atomes H par D est seulement de 10 pour 100, d'où, si les forces restent identiques, une variation de 5 pour 100 seulement pour la fréquence. Les deux autres bandes peuvent être attribuées à la libration des molécules autour des deux de leurs axes d'inertie. En effet, le rapport de leurs fréquences dans l'eau lourde et l'eau ordinaire est de l'ordre de  $\sqrt{2}$ , racine carrée du rapport de leurs moments d'inertie. La précision des mesures ne permet pas d'attribuer une fréquence donnée à un axe déterminé.

II. Le premier harmonique de 1207 a un nombre d'onde un peu inférieur à 2414, compris entre les fréquences 2389 et 2509  $\text{cm}^{-1}$ . Ces expériences ne permettent donc pas de trancher encore entre l'hypothèse de Sutherland, qui attribue ces deux dernières raies à un dédoublement par résonance entre cet harmonique et une fréquence unique  $\sim 2420$  (Fermi) et celle plus vraisemblable qui poserait pour l'eau lourde (MAGAT, *loc. cit.*) :  $\omega_\pi = 2389 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_\sigma = 2509 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux questions seront discutées en détail dans un prochain travail. Dans nos expériences, la bande 2389-2509 est indiscutablement un doublet et non pas un triplet. Il est possible qu'une troisième bande apparaisse à haute température.

III. La raie 1207, faible, est certainement due à la vibration de cisaillement  $\omega_\delta$ .

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les hydrates du silicate monocalcique.*

Note de M. JACQUES LEFOL, présentée par M. Henry Le Chatelier.

M. Le Chatelier (1) a démontré qu'il n'existe qu'un seul silicate de calcium susceptible de posséder des hydrates définis. C'est le silicate monocalcique, dont il a décrit l'hydrate, de formule  $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ .

---

(1) H. LE CHATELIER, *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, 2<sup>e</sup> édition, p. 52 (Paris, 1904).

Ce résultat a été confirmé par Thorvaldson <sup>(1)</sup>, et Jolibois et Chassevent <sup>(2)</sup>.

Je me suis proposé de rechercher si à ce silicate monocalcique correspondaient plusieurs hydrates, et dans l'affirmative quelle en était la composition.

J'ai tout d'abord préparé ce sel par mélange de solutions de chlorure de calcium et de silicate de sodium. En lavant le précipité obtenu, jusqu'à disparition de l'ion Cl,

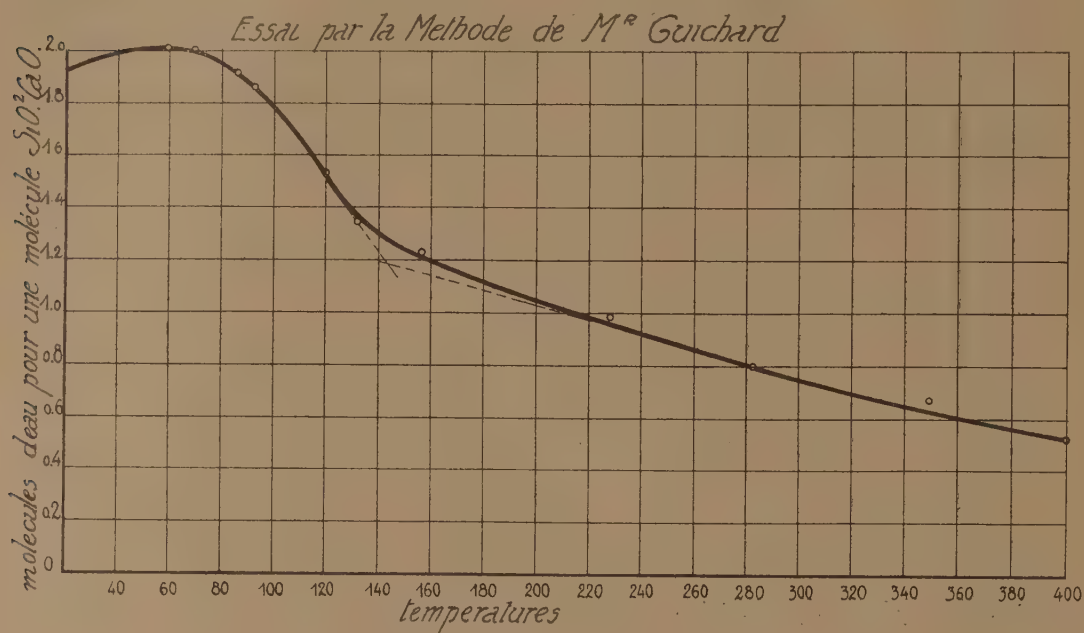


Fig. 1.

puis séchant sous vide en présence de chlorure de calcium anhydre, j'ai obtenu un produit correspondant à la formule suivante :  $\text{SiO}_2 \cdot 1,2 \text{CaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . La chaux en excès est retenue par adsorption comme l'a prouvé M. Le Chatelier (*loc. cit.*).

Au sel ainsi préparé, j'ai appliqué les deux méthodes antérieurement décrites : méthode de M. Guichard <sup>(3)</sup> de déshydratation à température

<sup>(1)</sup> THORVALDSON, *Trans. Roy. Soc. Canada*, 3<sup>e</sup> série, 22, 1928, p. 423.

<sup>(2)</sup> JOLIBOIS et CHASSEVENT, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 452, et CHASSEVENT, *Les produits d'hydratation du ciment Portland; le silicate de chaux hydraté*, XIV<sup>e</sup> Congr. Chim. Ind. (Paris, 1934).

<sup>(3)</sup> J. LEEOL, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 919.



régulièrement croissante et méthode statique indiquée par M. René Dubrisay <sup>(1)</sup>.

1° *Méthode de M. Guichard.* — Sur la courbe ci-contre on constate (*fig. 1*) que le corps commence par fixer l'humidité atmosphérique, puis se déshydrate vers 80°. A 160°, se manifeste une brisure montrant la formation d'un hydrate à une molécule d'eau. Cet hydrate se retrouve d'ailleurs en maintenant le corps primitif ( $\text{SiO}_2 \cdot 1,2 \text{CaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) à 145°. Après 1 heure 20 minutes de chauffage, il n'y a plus qu'une molécule d'eau fixée et le poids reste constant en continuant à chauffer pendant 2 heures <sup>(2)</sup>.

2° *Méthode statique.* — En partant du produit de composition  $\text{SiO}_2 \cdot 1,2 \text{CaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , à la température ordinaire, et pour des tensions de

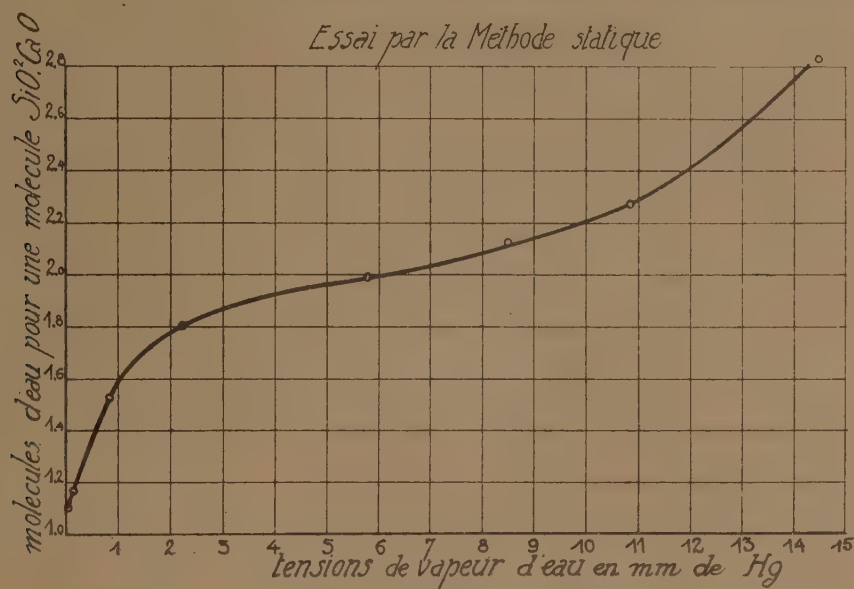


Fig. 2.

vapeur inférieures à 5<sup>mm</sup>, 8 on observe (*fig. 2*) une déshydratation jusqu'à transformation en un hydrate à 1<sup>mol</sup> d'eau.

En milieu humide, de l'eau se fixe sur la substance sans que l'on distingue

<sup>(1)</sup> J. LEFOL, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 1412.

<sup>(2)</sup> En partant d'un corps de composition  $\text{SiO}_2 \cdot 1,31 \text{CaO} \cdot 2,1 \text{H}_2\text{O}$  obtenu en laissant le composé précédent pendant 5 mois dans de l'eau de chaux on obtient une courbe de déshydratation identique à la précédente. Ceci confirme bien l'hypothèse de M. Le Chatelier d'après laquelle la proportion de chaux dépassant 1<sup>mol</sup> pour 1<sup>mol</sup>  $\text{SiO}_2$  est adsorbée.

une limite fixe pour les tensions les plus fortes; toutefois une inflexion sur la courbe prouve l'existence de l'hydrate à  $2\text{H}^2\text{O}$ .

A  $80^\circ$ , en opérant sur  $\text{SiO}_2 \cdot 1,31 \text{ CaO} \cdot 2,1 \text{ H}^2\text{O}$ , les résultats suivants ont été obtenus :

Tensions de vapeur (mm de Hg).....	152	72	25,5	3,9	{milieu sec tension nulle
Nombre de molécules d'eau .....	1,98	1,89	1,62	1,21	1,05

Tous ces chiffres confirment les résultats exposés ci-dessus, quand à l'existence de deux hydrates contenant, pour  $1^{\text{mol}}$  de silice, 1 et  $2^{\text{mol}}$  d'eau.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système : eau-acide sulfurique-sulfate de nickel.*

Note de M. **RAYMOND ROHMER**, présentée par M. Georges Urbain.

Une étude du système  $\text{H}^2\text{O}-\text{SO}^4\text{Ni}$ , faite avec M. A. Chrétien <sup>(1)</sup>, nous a montré l'existence de sept hydrates; seuls les composés  $\text{SO}^4\text{Ni}, 7\text{H}^2\text{O}$  et  $\text{SO}^4\text{Ni}, 6\text{H}^2\text{O}$  étaient usuels. Les hydrates nouveaux  $\text{SO}^4\text{Ni}, 5\text{H}^2\text{O}$  -  $\text{SO}^4\text{Ni}, 4\text{H}^2\text{O}$  -  $\text{SO}^4\text{Ni}, 3\text{H}^2\text{O}$  -  $\text{SO}^4\text{Ni}, 2\text{H}^2\text{O}$  -  $\text{SO}^4\text{Ni}, 1\text{H}^2\text{O}$  n'interviennent qu'aux températures élevées. Ils sont tous métastables à l'exception du monohydrate, stable au-dessus de  $84^\circ,8$ . A haute température, au voisinage de l'ébullition, par exemple, le composé  $\text{SO}^4\text{Ni}, 6\text{H}^2\text{O}$ , en présence de sa solution saturée, se déshydrate progressivement, en donnant successivement tous les hydrates inférieurs; on aboutit au monohydrate, mais les transformations sont d'une lenteur extraordinaire et les manipulations sont délicates.

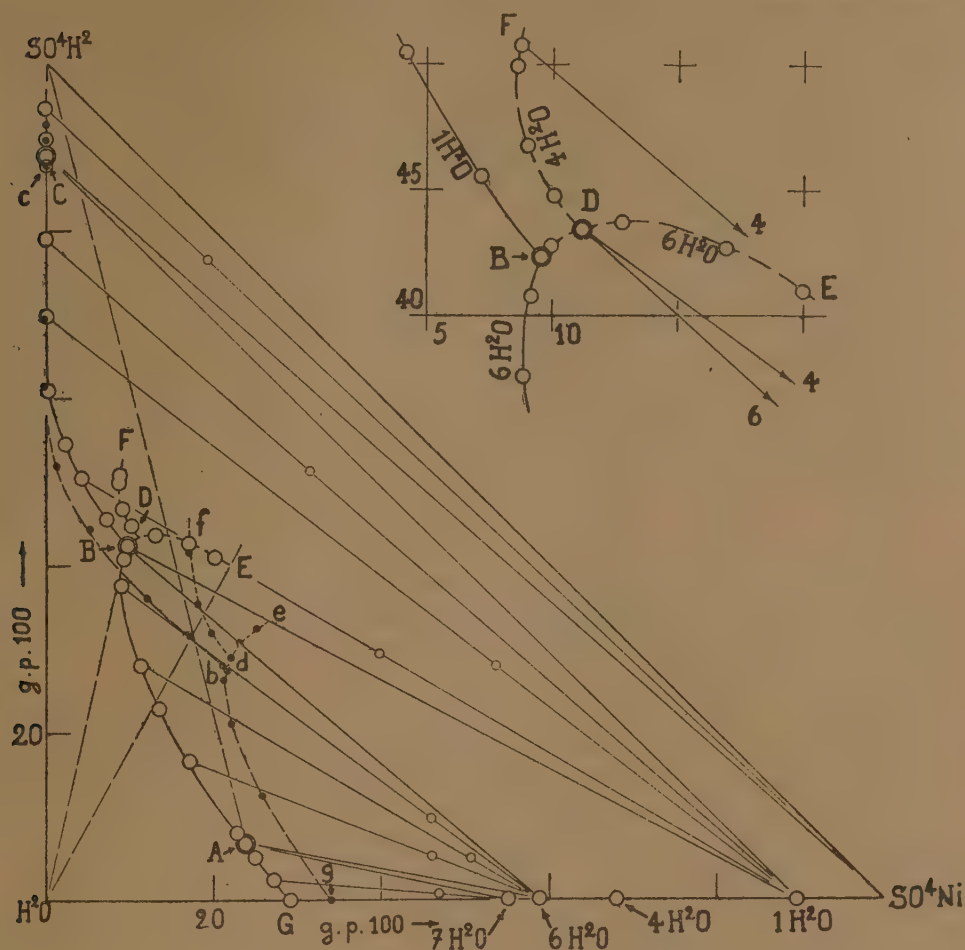
Nous avons pensé pouvoir opérer plus facilement à température ordinaire en présence d'acide sulfurique. J'ai ainsi été conduit à faire une étude du système  $\text{H}^2\text{O}-\text{SO}^4\text{H}^2-\text{SO}^4\text{Ni}$ . La nature des phases solides a été déterminée pour chaque solution saturée considérée par la méthode des *restes* et par la méthode des *ensembles*.

*Isotherme de  $25^\circ$ .* — Il existe trois hydrates stables :  $\text{SO}^4\text{Ni}, 7\text{H}^2\text{O}$  (branche GA),  $\text{SO}^4\text{Ni}, 6\text{H}^2\text{O}$  (branche AB),  $\text{SO}^4\text{Ni}, \text{H}^2\text{O}$  (branche BC). Le monohydrate est le corps de fond dès que la concentration de l'acide sulfurique atteint  $42^5,4$  pour 100 (point B) et subsiste jusqu'à  $89^5,2$   $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour 100 (point C). Au delà, la phase solide est le sulfate anhydre. La solution en équilibre avec le monohydrate s'appauvrit rapidement en nickel à mesure que le pourcentage de l'acide sulfurique s'élève [maximum

(1) A. CHRÉTIEN et R. ROHMER, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 92.

9<sup>5</sup>,6 SO<sup>4</sup>Ni pour 100 (point B)]; elle s'annule dès 63<sup>5</sup> pour 100 SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>; au-dessus de cette concentration, tout le sulfate de nickel est rassemblé dans le corps de fond.

Le tétrahydrate (branche DF') est toujours métastable. Il existe au



contact de solutions renfermant au moins 43<sup>5</sup>,4 SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> pour 100 (point D). Les équilibres correspondants évoluent, d'une manière continue, d'autant plus rapidement que la solution est plus riche en acide sulfurique. Je n'ai donc pas pu mettre en évidence, entre SO<sup>4</sup>Ni, 4H<sup>2</sup>O et SO<sup>4</sup>Ni, H<sup>2</sup>O le passage par un hydrate intermédiaire (\*).

(\*) Exceptionnellement, j'ai pu caractériser la formation du bihydrate SO<sup>4</sup>Ni, 2H<sup>2</sup>O (deux restes).



L'hexahydrate peut exister comme solide métastable (branche BE); d'autre part ce sel présente un minimum de solubilité pour  $40^{\text{g}}$   $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour 100. Par suite, il est possible d'observer une précipitation d'hexahydrate par addition d'eau à une solution saturée, suivie d'une redissolution. Dès phénomènes analogues peuvent se produire par addition d'acide sulfurique.

*Isotherme de 50°.* — Cette ligne (traits interrompus) est analogue à celle de 25°; mais l'heptahydrate ne se rencontre plus. La solution limite inférieure (point *c*) en équilibre avec le monohydrate ne renferme plus que  $27^{\text{g}},8$   $\text{SO}^4\text{H}^2$  pour 100 au lieu de  $42^{\text{g}},4$  à 25°. Le tétrahydrate est encore métastable.

J'ai fait des mesures à 80° et à 90°. A partir de  $84^{\circ},8$  on ne rencontre plus, comme phases solides stables, que le monohydrate et le sel anhydre.

En résumé, l'addition d'acide sulfurique permet d'obtenir facilement à 25° le monohydrate  $\text{SO}^4\text{Ni}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  et même le sel anhydre. Avec certaines précautions, il est possible de préparer le tétrahydrate, qui est toujours métastable.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dégagement de protoxyde d'azote pendant la décomposition des nitrocelluloses.* Note de M. **ROBERT VANDONI**, présentée par M. Georges Urbain.

Les gaz produits par la décomposition des nitrocelluloses par chauffage ont été fréquemment étudiés; il semble que l'on ait généralement confondu dans les opérations analytiques, ainsi que dans l'établissement des équations représentatives, l'azote avec le protoxyde d'azote  $\text{N}^2\text{O}$ , qui y est contenu dans une proportion importante; en réalité ces gaz sont constitués par un mélange, quelquefois explosif, d'éléments combustibles  $\text{CO}$ ,  $\text{H}^2$  et d'un élément comburant très actif  $\text{N}^2\text{O}$ .

Il en est de même des gaz produits par l'action à 50° de l'acide nitrique à 25 pour 100 sur les nitrocelluloses et des gaz émis au cours du traitement du coton-poudre par l'eau à 130° en tubes scellés.

Dans ces gaz, la proportion de protoxyde est supérieure à la proportion d'azote libre et représente parfois la presque totalité de l'azote.

En étudiant le gaz produit par chauffage d'un coton-poudre à  $108^{\circ},5$  on a constaté les faits suivants. Ce gaz étant privé préalablement de  $\text{CO}^2$  et de  $\text{NO}$  par des traitements à la potasse et à l'hydrosulfite de soude alcali-

nisé, le résidu, additionné d'oxygène, puis soumis à la combustion, donne un accroissement sensible de volume malgré la présence de CO et de H<sup>2</sup>. D'autre part, 40<sup>cm³</sup> de ce même résidu, non mélangés d'oxygène, mais dilués dans de l'azote, chauffés pendant 5 minutes au moyen d'un fil de platine porté au rouge vif par un courant électrique renfermaient à la fin 11<sup>cm³</sup> de CO<sup>2</sup>; l'expérience, renouvelée sans dilution dans l'azote, provoqua une violente explosion, qui pulvérisa l'éprouvette à combustion.

Le protoxyde d'azote a été dosé en mettant à profit sa facile condensation à la température de l'air liquide, les constantes de N<sup>2</sup>O étant nettement différentes de celles du groupe des autres gaz qui l'accompagnent dans le mélange (N<sup>2</sup>, CO, H<sup>2</sup>). La condensation s'obtient très aisément au moyen d'un piège à air liquide (capacité 13<sup>cm³</sup>, hauteur 15<sup>cm</sup>) dont les deux tubes sont munis l'un d'un robinet à trois voies de Dreschmidt pour la liaison avec la burette, l'autre d'un robinet simple; ces deux robinets doivent tenir parfaitement le vide.

On opère de la façon suivante. Le gaz primitif (100<sup>cm³</sup> environ) est traité par la potasse (CO<sup>2</sup>), puis par une solution d'hydrosulfite de soude basique (NO). Le gaz résiduel étant ramené dans la burette, on vide le piège à la trompe à mercure, puis on relie le piège fermé à la burette. Le piège est plongé dans un Dewar contenant de l'air liquide, puis le robinet de communication est ouvert : tout le gaz est aspiré dans le piège à la faveur du vide et de la condensation du N<sup>2</sup>O. Le piège, toujours plongé dans l'air liquide, est détaché du Hempel, les gaz non condensés sont aspirés à la trompe à mercure, recueillis dans une éprouvette et mesurés; ils renferment CO, H<sup>2</sup>, N<sup>2</sup>; un peu de N<sup>2</sup>O accompagne ces gaz. Le vide doit être poussé à 1<sup>mm</sup> environ. Le piège étant alors sorti de l'air liquide, on recueille aussitôt dans une autre éprouvette le N<sup>2</sup>O qui se dégage. C'est du N<sup>2</sup>O pur; sa pureté a été vérifiée. Les gaz non condensés sont replacés dans la burette de Hempel et analysés : chauffage de 5 minutes (fil de platine au rouge vif), évaluation du changement de volume, dosage du CO<sup>2</sup> formé. A la quantité de CO<sup>2</sup> produit par réaction correspond une même quantité de N<sup>2</sup>O ayant servi de comburant. On détermine par combustion dans de l'oxygène ajouté le CO et le H<sup>2</sup> en excès.

Voici, à titre d'exemples, la composition des gaz produits dans trois circonstances différentes :

A = gaz recueilli au cours du chauffage à 108°,5 d'un coton-poudre;

B = gaz produit par l'action à 50° de l'acide nitrique à 25 pour 100 sur une ramie nitrée à 12 pour 100 d'azote;

C = gaz provenant du traitement d'une ramie nitrée à 14 pour 100 par l'eau à 130° en tube scellé.

	CO <sup>2</sup> .	NO.	N <sup>2</sup> O.	CO.	CH <sup>4</sup> .	H <sup>2</sup> .	N <sup>2</sup> .	Total.
A.....	63,61	1,89	13,79	10,16	1,52	0,00	9,03	100,00
B.....	42,13	32,23	15,39	5,24	0,00	0,00	5,01	100,00
C.....	64,43	1,05	26,57	3,70	1,29	0,00	3,96	100,00

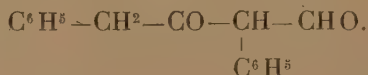
CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation de l'acide diphénylpyruvique.*

Note de M. JULES JARROUSSE, présentée par M. Auguste Béhal.

Sur les conseils de M. J. Bougault nous avons étudié l'oxydation de l'acide diphénylpyruvique par le permanganate de potassium en milieu alcalin. L'acide diphénylpyruvique est le produit de la condensation de deux molécules d'acide phénylpyruvique sous l'influence des alcalis :



I. Nous avons opéré sur une solution alcaline de l'acide diphénylpyruvique et au bain de glace par additions successives d'une solution saturée de permanganate de potassium. La liqueur, décolorée après réaction par le bisulfite de soude et filtrée, laisse déposer lentement un corps auquel nous avons été conduit à attribuer la formule suivante :



Ce corps fond à 114°. Il est peu soluble à froid dans l'alcool à 90°, notablement soluble à chaud, ce qui permet une purification aisée. Il est soluble dans la benzine et dans l'éther son meilleur solvant est le chloroforme.

Il fournit les réactions suivantes qui le rattachent aux aldéhydes.

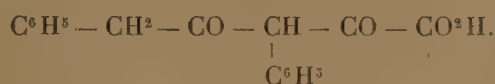
Il donne une semicarbozone fondant avec décomposition vers 200°. Il réduit le réactif de Nessler et l'oxyde d'argent ammoniacal. Il recolore à froid le réactif de Schiff.

Son oxydation par l'iode, soit en présence de carbonate, soit en présence de bicarbonate donne lieu à une réaction complexe. Nous avons cependant obtenu de petites quantités d'un acide instable, se décomposant instantanément au bloc Maquenne vers 190°, insoluble dans la benzine et dont la masse moléculaire est supérieure à la masse moléculaire de l'aldéhyde obtenue.

II. Les caractères de la formation de cette aldéhyde, se séparant lentement d'une liqueur alcaline, nous ont fait supposer qu'elle provenait de la décomposition du sel d'un acide instable. Nous avons mis ce fait en évidence de la manière suivante. Nous avons opéré l'oxydation de l'acide



diphénylpyruvique dans les mêmes conditions, en milieu alcalin et à froid; mais aussitôt après avoir éliminé l'excès de permanganate de potassium par addition de bisulfite de soude et filtration, nous avons acidulé la liqueur obtenue et extrait par l'éther les produits précipités. Les solutions étherées évaporées au bain-marie, puis reprises par un peu de benzine et d'éther de pétrole, laissent cristalliser un produit acide auquel nous avons été conduit à attribuer la formule



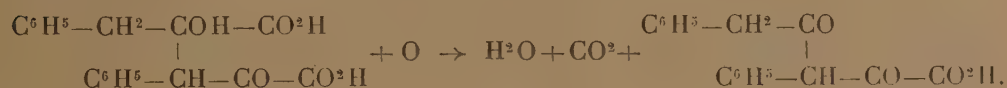
Cet acide est instable, il se décompose spontanément à la température ordinaire en quelques jours; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans le chloroforme.

En solution alcaline, soit d'alcali libre, soit de carbonate ou de bicarbonate, il se décompose, libérant d'une part une molécule de gaz carbonique, d'autre part une molécule de l'aldéhyde précédemment obtenue



Cette décomposition s'opère également dans une solution alcoolique légèrement acide.

III. *Conclusion.* — L'oxydation de l'acide diphénylpyruvique en solution alcaline par le permanganate de potassium et à froid porte sur la fonction alcool tertiaire voisine d'un groupement  $\text{CO}^2\text{H}$ ; elle libère une molécule de gaz carbonique



L'acide ainsi obtenu est instable, il se décompose en solution alcaline. En perdant une molécule d'anhydride carbonique, il donne naissance à une aldéhyde.



CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le triacétate de cellulose.*Note de M. **JEAN GRARD**, présentée par M. Robert Lespieau.

L'éther triacétique de la cellulose se présente comme un intermédiaire dans la préparation de l'acétate de cellulose commercial, dont l'indice d'acétyle s'encadre entre celui du diacétate de cellulose et celui du triacétate.

On sait, en effet, que les processus usuels d'acétylation se développent en milieu acétique et conduisent à une solution de triacétate qu'une saponification ultérieure permet de faire rétrograder jusqu'à l'obtention de la solubilité acétonique nécessaire aux besoins industriels.

Quand on vise à la production du seul triacétate en petite quantité, il est commode d'adopter une méthode par insolubilisation qui facilite grandement les manipulations et conserve la structure originelle du coton mis en œuvre. Les méthodes déjà indiquées nous ont toujours acheminé vers des acétates incomplètement solubles dans le mélange chlorure de méthylène-alcool à 80/20, manifestement très dégradés et fournissant des films d'une fragilité excluant toute possibilité de mesure mécanique.

La méthode suivante que nous avons mise au point produit des triacétates de cellulose de bonne qualité : la cellulose est traitée pendant 15 minutes par un mélange à parties égales d'acide acétique et d'acide perchlorique aqueux de titre  $n/2$ ; après un essorage à fond, elle est immergée durant 4 heures dans un bain, composé d'une partie d'anhydride acétique pour cinq parties de tétrachlorure de carbone; ce bain est agité mécaniquement et refroidi à une température inférieure à 10°.

Le produit extrait du bain est un triacétate d'aspect identique à celui du coton traité. Moins hygroscopique et plus résistant à l'action saponifiante de l'eau que l'acétate commercial, il est intégralement soluble dans le mélange chlorure de méthylène-alcool; l'évaporation de la solution laisse un film transparent et souple. Ses caractéristiques mécaniques sont

$$R = 5 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2} \quad A = 3 \text{ pour } 100.$$

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur le dosage de l'ozone atmosphérique. Comparaison de méthodes spectrographique et chimique.* Note de M. ALEXANDRE DAUVILLIER, présentée par M. Charles Fabry.

I. De nombreux dosages de l'ozone atmosphérique au sol ayant été effectués, soit par des méthodes spectrographiques, soit par des procédés chimiques, il devenait nécessaire d'en faire une comparaison directe. Celle-ci doit porter sur une période de temps d'au moins plusieurs mois consécutifs et être effectuée à l'abri des causes d'erreurs inhérentes au voisinage du sol, comme l'influence de la végétation. Nos mesures ont été faites durant l'hiver dernier à Abisko, entre le 22 décembre et le 7 mars. Pendant cette période 68 dosages spectrographiques ont été effectués par MM. D. Barbier, D. Chalonge et E. Vassy, selon une méthode précédemment décrite <sup>(1)</sup>, tandis que 56 dosages chimiques étaient effectués par nous selon la méthode-utilisée au Scoresby Sund pendant l'Année polaire <sup>(2)</sup>. Bien que la première donne une mesure ne portant que sur quelques minutes chaque jour, alors que la seconde fournit une valeur moyenne portant sur 24 heures consécutives, on pouvait espérer que la comparaison statistique des moyennes conduirait à des résultats comparables. En fait, la concentration de l'ozone au sol varie assez rapidement (en fonction des vents, par exemple) pour que les valeurs quotidiennes fournies par les deux méthodes ne soient pas identiques.

Les valeurs moyennes de 50 dosages simultanés sont de :  $4^{\text{mg}}, 1$  d'ozone par  $100^{\text{m}^3}$  d'air pour la méthode spectrographique et  $3^{\text{mg}}, 3$  pour la méthode chimique. Les valeurs maxima sont respectivement de  $6^{\text{mg}}, 4$  (4 janvier) et  $6^{\text{mg}}, 6$  (3-4 janvier et 1-2 mars); les valeurs minima de  $1^{\text{mg}}, 5$  (24 février) et  $1^{\text{mg}}, 0$  (30-31 décembre). Deux contrôles de la méthode chimique, effectués en aspirant l'air au moyen d'un tube de caoutchouc absorbant spécifiquement  $\text{O}_3$  ont donné des valeurs nulles.

Comme on le voit, les deux méthodes conduisent à des résultats aussi comparables que peuvent le laisser espérer leurs techniques différentes.

Dans un premier essai antérieur de comparaison, effectué à Arosa au printemps de 1934, la méthode chimique indiquait une concentration en

---

(1) D. CHALONGE et E. VASSY, *Journ. de Phys.*, 5, 1934, p. 309.

(2) A. DAUVILLIER, *Journ. de Phys.*, 5, 1934, p. 455.



ozone moitié moindre, l'air étant aspiré dans la forêt, tandis que la mesure spectrographique intéressait une épaisseur d'air de plus d'un kilomètre située au-dessus de névés.

II. Le régime de l'ozone au sol à Abisko (latitude géomagnétique :  $66^{\circ}\text{N}$ ; altitude :  $386^{\text{m}}$ ) vers la fin de la nuit polaire, s'est montré très différent de celui observé au Scoresby Sund pendant l'Année polaire, à pareille époque. La concentration en  $\text{O}^3$  à Abisko étant demeurée sensiblement constante et relativement faible. Quoique ces deux stations soient situées très différemment par rapport à la zone aurorale (le Grœnland étant au nord et à l'intérieur de cette zone tandis que la Laponie est à l'extérieur et au Sud) et bien que l'activité aurorale ait été considérablement moindre à Abisko qu'au Scoresby Sund, cette différence semble montrer que l'influence des conditions météorologiques locales dans la teneur de l'air en ozone, est primordiale.

ZOOLOGIE. — *Sur une race naissante de Baculum artemis Westw (Orthopt. Phasmidæ). Note de M. PIERRE CAPPE DE BAILLON, présentée par M. Maurice Caullery.*

Le *Baculum (Clitumnus) artemis* Westw., Phasme de la tribu des *Clitumnini*, est une espèce parthénogénétique originaire du Bengale. D'après Brunner von Wattenwyll et Redtenbacher <sup>(1)</sup>, le genre *Clitumnus* se distingue du genre voisin *Cuniculina* principalement par l'absence de cornes céphaliques.

De fait, un lot d'œufs de *B. artemis*, reçu de Kurseong (Bengale), le 10 décembre 1922, a donné, de 1923 à 1926, des descendants nombreux, dépourvus de cornes et conformes, pour les caractères essentiels, au type décrit par Westwood. Mais, au mois de mai 1926, dans un élevage représentant la quatrième génération de la souche primitive, une femelle a fait son apparition, portant sur la tête deux cornes foliacées bien développées, et, sur le reste du corps, plusieurs caractères secondaires propres au sexe mâle <sup>(2)</sup>. La descendance de cette femelle, suivie de 1926 à 1932, a fourni

---

<sup>(1)</sup> *Die Insektenfamilie der Phasmiden*, Leipzig, 1908, p. 189.

<sup>(2)</sup> P. CAPPE DE BAILLON, *Recherches sur la tératologie des Insectes*. — II. *La descendance des monstres de Phasmides*, Paris (*Encyclopédie entomologique*, série A, 14, 1931, p. 156).

un total de 607 descendants, dont 557, soit 90 pour 100, étaient cornus, mais tous, comme la femelle d'origine, plus ou moins masculinisés.

L'association des deux anomalies, cornes frontales et caractères secondaires mâles, s'est maintenue de 1932 à 1934. En juin 1934, dans la huitième génération de la femelle cornue de 1926, ont apparu, pour la première fois, des femelles cornues absolument pures de tout caractère mâle. Une de ces femelles, isolée en 1934, a donné, en 1935, des descendants *exclusivement femelles et tous cornus*.

Cette évolution est accompagnée de légers changements dans la formule chromosomique de l'espèce. On a vu que la formule des cellules somatiques du *B. artemis* était variable; elle oscille entre 60 et 80 chromosomes, aussi bien chez les femelles masculinisées cornues que chez les femelles parthénogénétiques normales <sup>(1)</sup>. Or, l'étude cytologique des embryons provenant des femelles de 1934 révèle une tendance à la stabilisation du nombre des chromosomes. S'il existe encore des cellules somatiques à 80 éléments, celles-ci cependant sont rares; la plupart possèdent 72 chromosomes, c'est-à-dire, dans la mesure où il est permis d'utiliser les chiffres donnés par les spermatogonies et les spermatocytes des mâles d'origine parthénogénétique, le nombre diploïde.

On peut donc considérer les femelles cornues de 1934 comme la souche d'une race de *B. artemis* détachée par mutation de la lignée parthénogénétique de 1922 et caractérisée par la présence de cornes frontales. Étant donné la stabilité observée jusqu'ici chez les espèces parthénogénétiques à formule diploïde, il est permis de conjecturer que la présence des cornes et l'absence de caractères secondaires mâles se retrouveront associées chez la majorité des constituants de la nouvelle race.

PHARMACODYNAMIE. — *Étude de la fixation de la quinine sur les parameciés au moyen de l'examen microscopique de la fluorescence*. Note de M. GUILLAUME VALETTE, présentée par M. Alexandre Desgrez.

Le problème de la localisation des toxiques dans l'organisme animal, résolu dans la plupart des cas en ce qui concerne le tissu ou l'organe récepteur, doit être examiné de plus près en envisageant la cellule même où se fixe le poison. Il y a, de plus un grand intérêt à étudier ce phénomène,

---

(1) *Loc. cit.*, p. 250-254.

non seulement *a posteriori* sur une cellule ayant subi l'action de la substance nocive, mais surtout en observant l'effet progressif de cette substance sur une cellule vivante.

Nous avons abordé ce problème en étudiant l'action d'un toxique facile à mettre en évidence à des concentrations très faibles : la quinine, sur une cellule isolée : *Paramecium caudatum*. La propriété que possède la quinine de donner, en solution sulfurique, une fluorescence nette jusqu'à la dilution de 1 pour 500 000 a déjà été utilisée par M. R. Fabre (<sup>1</sup>) pour déterminer l'élimination urinaire de ce médicament et sa répartition entre les hématies et le plasma.

Si l'on observe, à l'aide d'un microscope muni d'un dispositif à fluorescence (appareil Reichert), des paramécies placées entre lame et lamelle dans des solutions de sulfate de quinine de différentes concentrations, on constate qu'au bout d'un temps très court, les infusoires apparaissent vivement éclairés en certaines régions. Pour un grossissement de 500, on aperçoit tout d'abord des sphères régulières, se détachant au bleu intense sur le fond obscur de la préparation et circulant dans le corps du protozoaire. Ces plages lumineuses ne sont autres que des vacuoles digestives; leur nombre, d'abord peu élevé (5 ou 6), s'accroît peu à peu et, au moment où l'action toxique de la quinine atteignant son maximum, l'infusoire s'immobilise, la fluorescence diminue d'intensité aux points où elle s'était manifestée au début pour se répartir uniformément et à un degré moindre dans tout le corps du protozoaire.

Ces phénomènes s'observent aisément avec une solution de sulfate de quinine  $M. 10^{-4}$  (soit environ 1 pour 15 000 de quinine-base) au sein de laquelle les protozoaires meurent au bout de 15 minutes. La fluorescence est encore manifeste avec une solution 10 fois moins concentrée (1 pour 150 000). Dans ce cas, les paramécies survivent au moins 3 heures et la luminosité apparaît au bout de quelques minutes.

Si l'on examine des paramécies ayant subi l'action toxique d'une solution de sulfate de quinine plus concentrée ( $M. 10^{-3}$ ) et ayant été soumises à plusieurs lavages dans l'eau distillée, on constate que la fluorescence se maintient visible.

On déduit de ces résultats la possibilité d'étudier l'action d'un toxique au point de vue cytologique en mettant en évidence les constituants cellu-

---

(<sup>1</sup>) R. FABRE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 7, 1923, p. 1024 et 12, 1930, p. 954.



laïres atteints par la substance envisagée. Dans ces expériences, où l'on assiste véritablement à la fixation d'un toxique sur une cellule vivante, on est frappé de l'analogie que présente le phénomène observé avec la fixation d'un colorant vital basique tel que le rouge neutre, puisque, dans les deux cas, la substance étrangère se localise au niveau du vacuome.

VENINS. — *Sur une race de vipère aspic (Vipera aspis) à venin blanc.* Note de MM. **ÉMILE CESARI**, **JEAN BAUCHE** et **PAUL BOQUET**, présentée par M. Félix Mesnil.

Au cours des récoltes du venin prélevé sur les quelque 10 000 vipères envoyées vivantes, tous les ans, de mars à novembre, à l'Institut Pasteur, pour les besoins du service de sérothérapie antivenimeuse, nous avons observé que les lots de reptiles provenant du département du Gers (communes de Puycasquier et de Monferran-Savès) fournissent constamment du venin incolore, alors que le venin recueilli sur les vipères capturées dans les départements de l'Allier, de la Charente-Inférieure, de la Côte-d'Or, de la Creuse, de l'Isère, du Jura, de la Loire, du Maine-et-Loire, de la Haute-Marne et du Rhône, a toujours une teinte franchement jaune.

Les vipères qui sécrètent du venin blanc ne se différencient des vipères des autres départements français par aucune autre particularité; elles offrent tous les caractères distinctifs de l'espèce *Vipera aspis* et l'on retrouve chez elles les variétés de coloration, ainsi que les divers dessins formés par la disposition des taches, que l'on rencontre habituellement chez les vipères communes.

Le venin des vipères du Gers, desséché, se présente sous l'aspect de lamelles blanches, opaques; le venin récolté sur les vipères originaires des autres départements, soumis à la dessiccation, donne des paillettes jaune d'or. Tandis que les solutions de venin blanc, portées à la température de 70°, se troublent en formant un précipité abondant, les solutions de venin jaune, chauffées à la même température, deviennent seulement opalescentes.

Administré par la voie veineuse, chez les petits animaux de laboratoire, le venin blanc se montre doué d'une plus grande toxicité que le venin jaune. D'après les déterminations effectuées avec des échantillons constitués par le mélange de venins desséchés provenant, pour chacune des sortes, de

plusieurs centaines de serpents, les doses minima mortelles de venin blanc et de venin jaune, pour le Lapin, le Cobaye et la Souris blanche, sont les suivantes :

		Venin jaune.	Venin blanc.
		mg	mg
Lapins de 2 <sup>ks</sup> .....	{ voie veineuse.....	0,70	0,60
	{ voie sous-cutanée.....	12	16
Cobayes de 420 <sup>g</sup> à 450 <sup>g</sup> .....	{ voie veineuse.....	0,1	0,05
	{ voie sous-cutanée.....	1,5	1,5
Souris blanches de 18 <sup>g</sup> à 20 <sup>g</sup> .	{ voie veineuse.....	0,05	0,01
	{ voie sous-cutanée.....	0,1	0,1

La toxicité des solutions de venin blanc est moins affaiblie par le chauffage à 70° que celle des solutions de venin jaune.

D'autre part, l'analyse physiopathologique des envenimations expérimentales réalisées chez le Lapin et le Cobaye montre que le venin blanc est relativement beaucoup moins nécrosant et beaucoup plus neurotoxique que le venin jaune.

En ce qui concerne l'action *in vitro* sur le plasma de cheval, le venin blanc possède un pouvoir coagulant et un pouvoir anticoagulant moins prononcés que ceux du venin jaune. Jugé sur la puissance, vis-à-vis des hématies de cheval, de la lysocitine engendrée par l'action du venin sur le sérum de cheval chauffé, le pouvoir hémolytique du venin blanc est inférieur à celui du venin jaune.

La toxicité, le pouvoir coagulant, le pouvoir hémolytique du venin blanc sont neutralisés, comme pour le venin jaune, par le sérum antivipérin (*Vipera aspis*).

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Le déterminisme de la fixation saisonnière de Navicula fusiformis Grün. (N. Ostrearia Bory). Sa culture expérimentale en ostréiculture.* Note de M. GILBERT RANSON, présentée par M. Charles Gravier.

*Navicula fusiformis* Grunow a été décrite en 1877 du Honduras. Elle existe à l'état planctonique dans tous les Océans et seulement, semble-t-il, dans les zones tropicale et subtropicale. Comme toutes les Algues pélagiques et, peut-on dire, tous les animaux planctoniques, elle ne vit pas

isolée, mais par bancs. Elle présente la curieuse propriété de devenir benthique par chimiotactisme lorsque sur le sol se trouve une matière organique particulière soumise à des conditions spéciales. Il s'agit du mucus de l'Huître. Dans le monde entier, partout où l'on pratique l'ostréiculture d'une manière importante, où des millions d'Huîtres sont déposées pour l'élevage sur les fonds côtiers, cette Diatomée devient benthique et s'y développe abondamment en présentant des phénomènes très curieux. D'après Viallanes (1892), une Huître portugaise de 18 mois précipite, en filtrant l'eau dans laquelle elle se trouve, 1<sup>st</sup>,075 d'argile en 24 heures. Cela représente par an, pour les 500 millions d'Huîtres élevées sur les fonds de la région de Marennes, près de 200 000 tonnes d'argile précipitée.

Ce même auteur évalue aux quatre centièmes environ la quantité de mucus sécrété en même temps, représentant 7740 tonnes de ce dernier. Or les Huîtres de deux et trois ans ont un pouvoir filtrant beaucoup plus grand encore, augmentant avec la quantité d'argile en suspension. Il faut au moins doubler les chiffres ci-dessus pour la région de Marennes où les eaux sont en général beaucoup plus chargées en argile que dans le Bassin d'Arcachon, pour lequel seulement les chiffres de Viallanes sont valables.

Ce mucus, comme je l'ai démontré expérimentalement en 1927, est la cause de la fixation sur le sol du *Navicula fusiformis*. Mais il est extrêmement important de noter que seul le mucus de l'Huître provoque le développement particulier de cette Diatomée; celui de la Moule par exemple, si abondant dans les régions mytilicoles, n'agit pas de même. Il y a là une spécificité remarquable digne d'attirer l'attention. D'un ensemble d'observations il semble en effet résulter que chaque Diatomée benthique possède des affinités pour un mucus donné, au niveau duquel on observe son développement à l'exclusion de toute autre espèce. Ce mucus est très peu fermentescible, surtout dans l'eau de mer. Dans certaines conditions seulement, sur lesquelles je reviendrai ailleurs, ce mucus est attaqué par les microorganismes et il y a tout lieu de penser que le sucre dont il est en partie constitué est libéré. En effet, en présence des sucres, *Navicula fusiformis* brune présente exactement les phénomènes observés dans la nature et expérimentalement en présence du mucus d'Huîtres. Elle devient benthique et acquiert une activité débordante, sécrète une quantité de mucilage extrêmement abondante et, proliférant rapidement, les innombrables Navicules recouvrant le sol y sont fixées par un tapis mucilagineux homogène. En même temps les chromatophores se raccourcissent et à leurs



extrémités apparaissent des gouttelettes huileuses, présentant les réactions des phosphatides, colorées en bleu par un pigment spécial; les vacuoles diminuent, mais le protoplasma des deux extrémités, se colorant en bleu, augmente de volume. Dans l'ensemble la Navicule devient plus longue et plus large. La sécrétion de substance colorée en bleu acquiert une intensité considérable; elle est abondamment excrétée dans l'eau, qui devient assez rapidement verte, car le pigment bleu est vert bleuâtre hors de l'algue. Tous les faits naturels et expérimentaux démontrent péremptoirement que nous sommes là en présence d'une accélération extraordinaire des processus vitaux et non d'une dégénérescence. Les beaux travaux de Molliard ont d'ailleurs démontré définitivement que les sucres sont de véritables aliments pour les végétaux autotrophes. Si l'action extérieure cesse, la Navicule revient à son état primitif, mais, si elle ne retrouve pas aussitôt sa condition pélagique, elle meurt. Ces phénomènes se produisent dans des conditions précises de salinité, lumière et pH; mais ce sont là seulement des causes adjuvantes favorisant ou inhibant le processus métabolique, la nutrition de l'algue aux dépens du sucre. Dans sa condition benthique on l'a appelée *Navicula ostrearia* Bory. C'est la même espèce. L'expérimentation a permis de résoudre une question de systématique. Sa présence, signalée par Sauvageau sur des Algues brunes dans la Méditerranée, démontre l'excrétion par ces dernières d'un sucre qu'elles contiennent, nous le savons, en assez grande abondance.

Il est très difficile, pour ne pas dire impossible, de faire des cultures pures de Diatomées, sans bactéries, car celles-ci sont collées à la paroi même de ces Algues. Cependant nous ne pouvons pas mettre en doute l'action des sucres. Ceux-ci, à dose précise seulement, provoquent la pigmentation signalée ci-dessus presque instantanément, dans l'espace de quelques heures. Au bout de 24 heures le protoplasma de la Navicule est complètement bleu. Avec les sucres fermentescibles l'activité de la Diatomée s'arrête bientôt par suite du développement des bactéries; mais avec tous les sucres infermentescibles, les alcools polyatomiques, on obtient de splendides cultures de Navicules bleues en 48 heures et, au bout de 4 jours, la matière organique pigmentée soluble colore abondamment l'eau du milieu.

Les matières organiques azotées essayées ne m'ont donné aucun résultat. Chacune d'elles favorise le développement presque exclusif d'une autre espèce de Diatomée, en général normalement benthique.

L'importance de cette Diatomée dans la pratique de l'ostréiculture est, on le sait, très grande pour la région de Marennes. Pendant la période d'années sèches que nous venons de traverser, les fonds ostréicoles en ont été presque complètement dépourvus. En application des résultats ci-dessus, je viens de faire des essais dans des réservoirs naturels d'établissements ostréicoles en collaboration avec M. Baudier. Ils ont été entièrement concluants. Mais il reste un problème à résoudre pour la pratique : c'est la mer qui apporte les Navicules sur les fonds côtiers; ils n'en ont jamais à l'état normal. On sera donc encore à la merci d'un apport naturel, si l'on ne réalise pas des cultures permanentes. Malgré tout, ce premier résultat entraîne des conséquences d'un intérêt immense pour l'industrie ostréicole française.

IMMUNOLOGIE. — *De l'effet favorisant de certaines substances lipoidiques sur l'action immunisante des antigènes.* Note <sup>(1)</sup> de M. GASTON RAMON, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Récemment nous montrions, ici même, avec E. Lemétayer que, chez le cheval, l'immunité antitétanique que procure l'anatoxine spécifique est considérablement accrue lorsqu'au lieu d'injecter cette anatoxine, seule, on prend soin de l'incorporer dans la graisse de laine <sup>(2)</sup>. Weinberg et M<sup>lle</sup> Guillaumie viennent d'utiliser avec succès notre procédé dans la préparation du sérum anti-vibrion-septique <sup>(3)</sup>.

Grâce au même principe, nous avons réalisé l'immunité antidiphtérique expérimentale au moyen de bacilles diphtériques vivants et pathogènes inclus dans la lanoline <sup>(4)</sup> et nous avons pu, avec A. Staub, obtenir chez le Lapin et chez le Mouton une immunité anticharbonneuse très solide et durable, à l'aide d'une injection unique du virus-vaccin de Pasteur (1<sup>er</sup> vaccin) <sup>(5)</sup> incorporé dans la même substance lipoidique. C'est encore ce même principe que, tout dernièrement, Ch. Nicolle et J. Laigret ont

---

(1) Séance du 30 septembre 1935.

(2) G. RAMON et E. LEMETAYER, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 199.

(3) M. WEINBERG et M<sup>lle</sup> GUILLAUMIE, *C. R. Soc. Biol.*, 119, 1935, p. 719.

(4) G. RAMON, *Comptes rendus*, 199, 1934, p. 985.

(5) G. RAMON et A. STAUB, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 241.

appliqué à la vaccination contre la fièvre jaune et le typhus exanthématique (1). La méthode a donc une portée générale.

Nous rappelant la composition de la lanoline et nous souvenant aussi de l'hydrophilie du mélange d'huile et de cholestérol nous avons, dans de nouveaux essais, incorporé à un tel mélange l'anatoxiné tétanique avant de l'injecter à des chevaux que nous désirions vacciner contre le tétanos.

Ainsi, par exemple, trois chevaux reçoivent sous la peau de l'encolure une première injection de 6<sup>cm³</sup> d'un mélange ainsi composé :

Anatoxine tétanique.	Huile de vaseline.	Cholestérol.
3 <sup>cm³</sup>	3 <sup>cm³</sup>	0 <sup>g</sup> , 1

Au bout de quatre semaines, l'injection est renouvelée dans les mêmes conditions et, neuf jours après cette seconde injection, on trouve dans le sérum des animaux ainsi traités :

	Cheval n°	128.	129.	131.
Unités antitoxiques au centimètre cube . . . . .	100	100	30	

A titre de comparaison rappelons que le sérum d'un cheval qui reçoit, à un mois d'intervalle, 2 injections de chacune 10 centicubes d'anatoxine tétanique seule, sans addition, acquiert une teneur en antitoxine spécifique qui ne dépasse guère 1/100<sup>e</sup> d'unité antitoxique par centimètre cube. Or, le sérum de nos animaux vaccinés au moyen de deux doses de chacune 3 centicubes d'anatoxine, préalablement incorporée dans un mélange d'huile et de cholestérol, titre en moyenne 75 unités, soit environ 7500 fois plus; la quantité totale d'antigène employée ici étant d'ailleurs moindre (6<sup>cm³</sup> au total au lieu de 20) (2).

Ces résultats montrent que le mélange huile de vaseline-cholestérol exerce, d'une façon peut être encore plus marquée que la lanoline, un effet favorisant intense sur l'antigène et sur son action immunisante qui, dans les conditions de nos expériences, se trouve ainsi multipliée des milliers de fois.

(1) CH. NICOLLE et J. LAIGRET, *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 312 et 372.

(2) Déjà nous avons constaté dans d'autres conditions (chez les petits animaux de laboratoire) et à un degré sensiblement moindre qu'ici, l'action favorisante qu'exerce sur la production des antitoxines, l'addition de cholestérol aux anatoxines spécifiques immédiatement avant leur introduction sous la peau de l'animal (G. RAMON, E. LEMETAYER, R. RICHOU, *loc. cit.*).



Nous poursuivons l'étude de ce phénomène qui n'est pas moins important à considérer du point de vue théorique que du point de vue pratique (1).

SÉROIMMUNOLOGIE. — *Contribution à l'étude des globulines du sang en rapport avec son pouvoir alexique.* Note de M. MAURICE DOLADILHE, présentée par M. Félix Mesnil.

Le sérum sanguin frais, porté à une dilution  $l$  par de l'eau distillée, est soumis à l'action d'un courant lent et continu de gaz carbonique qui provoque la précipitation d'une partie des globulines : les  $\text{CO}^2$ -globulines. La valeur  $l$  de la dilution est déterminée expérimentalement, de façon à ce que cette précipitation soit complète (sérum humain,  $l=12$ ; sérum de porc,  $l=10$ ; sérum de bœuf,  $l=15$ ). Dans ces conditions, les  $\text{CO}^2$ -globulines, remises en solution physiologique, possèdent la propriété du chaînon central de l'alexine, et le liquide surnageant, après isotonisation, manifeste uniquement la propriété du chaînon terminal sans présenter trace de la propriété du chaînon central.

Quand on soumet la solution physiologiques des  $\text{CO}^2$ -globulines ainsi obtenues à l'action d'un courant lent et continu de gaz carbonique, on constate qu'une fraction des protéines floccule. Ce sont les protéines A. Ces protéines, qu'on peut séparer par centrifugation, sont insolubles dans l'eau et dans les solutions salines.

La solution surnageante, qui contient la fraction des  $\text{CO}^2$ -globulines non précipitables par le gaz carbonique que nous appellerons protéines B, est débarrassée du  $\text{CO}^2$  dissous, soit par le vide, soit par un courant d'air; ces traitements sont prolongés jusqu'à ce que le pH atteigne une valeur très voisine de 7.

Cette solution des protéines B présente alors la propriété du chaînon central de l'alexine. Toutes autres choses égales, elle exerce cette propriété avec la même intensité que la solution physiologique de  $\text{CO}^2$ -globulines dont elle a été séparée.

---

(1) Dans la pratique courante des vaccinations, au moyen des anatoxines ou des virus vivants, le mélange huile de vaseline-cholestérol est plus commode à employer que la lanoline.



Les protéines B sont précipitées par l'alcool, puis desséchées dans le vide, de même que les protéines A séparées antérieurement de la solution de CO<sup>2</sup>-globulines.

La teneur en phosphore de ces deux protéines est nettement différente, ainsi que le montrent, par exemple, les chiffres ci-dessous :

*CO<sup>2</sup>-globulines séparées d'un sérum de porc.*

	Protéines A.	Protéines B.
Phosphore pour 100.....	0,2036	0,0782

La solution physiologique de CO<sup>2</sup> globulines, sous l'influence d'un courant lent et prolongé de gaz carbonique, semble ainsi déséquilibrée, et se comporte comme un sol colloïdal en voie de floculation partielle.

Tout se passe comme si ce groupe protéique était formé par une association complexe A. B, *soluble* dans l'eau physiologique. Le constituant A de ce complexe, *insoluble séparément* dans l'eau physiologique, évoluerait vers la floculation, sous l'influence du CO<sup>2</sup>, et le constituant B, *soluble* dans l'eau physiologique, se montrerait, au contraire, nettement plus stable vis-à-vis de ce gaz.

La propriété du chaînon central de l'alexine que possède le complexe de CO<sup>2</sup>-globulines serait due, non pas au complexe total, mais aux protéines B; celles-ci représentent la fraction la plus stable et la moins riche en phosphore de ce groupe protéique.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *De la vaccination intracutanée contre l'épithélioma de Pearce-Brown.* Note (1) de MM. ALEXANDRE BESREDKA, ISRAËL MAGAT, PIERRE LAVAL et PIERRE BESNARD, présentée par M. Félix Mesnil.

La tumeur de Pearce-Brown, inoculée dans les testicules du lapin, produit, au bout de huit à quinze jours, une orchite suivie, dans la grande majorité des cas, de métastases qui emportent l'animal en peu de temps.

Nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible, en empruntant

---

(1) Séance du 7 octobre 1935.



la voie intracutanée (<sup>1</sup>), de rendre les lapins résistants non seulement aux inoculations dans la peau (<sup>2</sup>), mais encore à celles dans le testicule.

En poursuivant nos expériences sur le rôle de la peau dans l'immunité, et entre autres celles relatives au sarcome de la souris, faites en collaboration avec Gross (<sup>3</sup>), nous injectâmes à des lapins, dans l'épaisseur de la peau, une émulsion d'épithélioma de Pearce-Brown. Cinq-six jours après, nous constatâmes des tumeurs intracutanées ayant une évolution bénigne et ne donnant pas de métastases. Lorsque ces tumeurs furent résorbées, nous inoculâmes nos lapins de l'épithélioma dans les testicules.

Voici, à titre d'illustration, une de ces expériences :

Lapin A. Le 26 juillet, on injecte dans la peau, en deux points du flanc, une émulsion d'épithélioma métastasique. Le 31 juillet, on constate au niveau de chaque piqure une belle tumeur cutanée ayant les dimensions et l'aspect d'une grosse cerise. Le 9 août, ces tumeurs commencent à régresser pour disparaître complètement vers le 5 septembre.

Lapin B. Le 9 juillet, on injecte dans la peau, comme précédemment, une émulsion chargée d'un mélange d'épithélioma testiculaire et de nodules métastatiques. Le 14 juillet, on voit apparaître deux tumeurs cutanées qui atteignent dans la suite le volume d'une noix. Le 9 août, ces tumeurs sont résorbées.

Lapin C. Le 27 juillet, on injecte dans la peau, en plusieurs points, de l'émulsion d'épithélioma testiculaire. Les tumeurs intracutanées qui s'ensuivent, se résorbent complètement au début de septembre.

Le 7 septembre, on inocule aux trois lapins A, B, C, dans chaque testicule, 1<sup>cm</sup><sup>3</sup> d'une émulsion assez épaisse, préparée avec un gros testicule épithéliomateux. Séance tenante, dans les mêmes conditions, on inocule trois lapins neufs (D, E, F), ainsi que deux autres lapins dont un (G) avait reçu antérieurement (22 juillet) dans la peau une émulsion d'épithélioma de la souris et un autre (K) une émulsion de sarcome du rat.

Voici quels furent les résultats de cette expérience. Un des trois lapins neufs (D) n'a pas réagi; les deux autres (E et F), ainsi que les deux (G et K) préparés avec des tumeurs néoplasiques étrangères, présentèrent, dès le 14 septembre, de grosses orchites typiques. Un des lapins

---

(<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 170.

(<sup>2</sup>) *Comptes rendus*, 201, 1935, p. 303.

(<sup>3</sup>) *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 175, 790, 1550.



neufs (E) est mort le 2 octobre : à l'autopsie, outre les testicules hypertrophiés, il a été constaté des métastases innombrables dans les organes, la rate exceptée. Le second lapin neuf (F) fut sacrifié le même jour : il présentait des métastases dans la cavité abdominale, moins accusées que le précédent, mais qui n'auraient pas tardé à le tuer. Les deux lapins (G et K), préparés avec des néoplasmes hétérogènes, présentent encore aujourd'hui de grosses tumeurs caractéristiques au niveau des testicules et il est extrêmement probable qu'ils succomberont d'ici peu à l'épithéliomatose généralisée.

Quant à nos trois lapins (A, B, C) qui avaient reçu le 26, le 9 et le 27 juillet, en injection intracutanée, à titre de préparation, des émulsions de tumeurs épithéliomateuses, leurs testicules n'ont pas présenté la moindre réaction et ils demeurent jusqu'à présent indemnes.

Il ressort de cette expérience que les lapins, porteurs de tumeurs épithéliomateuses cutanées, deviennent, après résorption de ces dernières, réfractaires à l'inoculation de tumeurs de même nature dans le testicule.

Il reste à voir si cette action protectrice ne saurait être obtenue par un procédé autre que celui que nous venons de décrire; les expériences en cours doivent nous fixer à ce sujet.

En extériorisant, comme nous l'avons fait, le processus néoplasique, on réussit donc à transformer une affection des plus malignes en une maladie bénigne, laquelle est de nature à préserver l'animal contre l'orchite néoplasique et les métastases toujours fatales.

La séance est levée à 16<sup>h</sup>.

E. P.

---